



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

ESTUDIO DE VIABILIDAD DE LA IMPRESIÓN 3D DE ALIMENTOS CON BASE FRUTA

Trabajo de Fin de Máster

Tecnologías Facilitadoras para la Industria

Alimentaria y Bioprocesos

Autora: Bruna Micaela Escudero Váscquez

Tutores: Montserrat Pujolá y Francesc Sepulcre

4 / septiembre / 2018

Resum

La impressió 3D d'aliments es basa principalment en les propietats reològiques, ja que depenent dels esforços externs aplicats al aliment es determina la consistència, que esta relacionada amb la elasticitat y la viscositat del producte, per tant, aquesta característica intervé directament en la eficàcia d'aplicació d'aquesta tecnologia. L'objectiu del present estudi va ser elaborar una fórmula d'aliment en base mermelada de fruita amb additius hidracol·loides, que permetin obtenir un producte que presenti propietats reològiques adequades per a la impressió 3D. Per a això, s'han provat múltiples combinacions de mermelada d'albercoc (5-60%) amb tres additius, agar i alginat de sodi (0,5%-2%) i gelatina (6-12%) i s'han avaluat les seves característiques de viscositat, límit elàstic i tixotropia. L'estudi s'ha realitzat en base a l'optimització de diferents assaigs variant la concentració de mermelada y d'additiu, fins a arribar a una formulació apropiada per a la impressió 3D d'acord a les seves característiques reològiques. Els resultats obtinguts indiquen que la millor combinació es utilitzant mermelada – agar – gelatina a concentracions de 20%-2%-12%, respectivament. Tenint en compte, que per a obtenir una impressió idònia, es necessari escollir un disseny adequat d'acord a la barreja de la mescla d'aliment utilitzat i a més controlar la temperatura d'impressió.

Paraules clau: mermelada, agar, gelatina, alginato, alginat, viscositat

Resumen

La impresión 3D de alimentos se basa principalmente en las propiedades reológicas, ya que de acuerdo a los esfuerzos externos aplicados al alimento se determina la consistencia, que está relacionada con la elasticidad y la viscosidad del producto, por lo tanto, esta característica interviene directamente en la eficacia de aplicación de esta tecnología. El objetivo del presente estudio fue elaborar una fórmula de alimento en base de mermelada de fruta con aditivos hidrocoloides, que permitan obtener un producto que presente propiedades reológicas adecuadas para la impresión 3D. Para ello, se han probado múltiples combinaciones de mermelada de albaricoque (5 - 60%) con tres aditivos agar y alginato de sodio (0,5 - 2%) y gelatina (6 – 12), y se ha evaluado sus características de viscosidad, límite elástico y tixotropía. El estudio se ha realizado en base a la optimización de diferentes ensayos variando la concentración de mermelada y de aditivo, hasta llegar a una formulación apropiada para la impresión 3D de acuerdo a sus características reológicas. Los resultados obtenidos indican que la mejor combinación es usando mermelada – agar – gelatina a concentraciones de 20%-2%-12%, respectivamente. Teniendo en cuenta que, para obtener una impresión idónea, es necesario escoger un diseño adecuado de acuerdo a la mezcla de alimento utilizada y además controlar la temperatura de impresión.

Palabras clave: mermelada, agar, gelatina, alginato, viscosidad



Abstract

3D food printing is mainly based in rheological properties, according to the external strain applied to food consistency is determined, that is related to elasticity and viscosity of the product, and therefore, this characteristic intervenes directly in the efficiency of the technology. The objective of the present study was to elaborate a food formula based in fruit jam with hydrocolloid additives, enabling the obtainment of a product that presents adequate rheological properties for 3D printing. For that purpose, multiple combinations of apricot jam (5-60%) with three additives, agar and sodium alginate (0,5%-2%) and gelatin (6-12%) have been tested and its viscosity, thixotropy and yield stress characteristics were evaluated. The study has been conducted to optimize different tests varying the concentration of jam and additive to obtain an appropriate formulation for 3D printing considering its rheological characteristics. The results indicate that the best combination is obtained by using jam – agar - gelatin in concentrations of 20%-2%-12%, respectively. To obtain an optimal printing it is necessary to choose an adequate design taking into account the food mixture and control the printing temperature.

Keywords: jam, agar, gelatin, alginate, viscosity

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE GRÁFICAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	9
ÍNDICE DE ECUACIONES	10
SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS	11
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. ¿Qué es la impresión 3D de alimentos?	12
1.2. Propiedades que influyen en la impresión 3D de alimentos	13
1.3. Alimentos utilizados en impresión 3D	14
1.4. Aditivos alimentarios más eficientes en la impresión 3D	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo General	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. MATERIALES Y MÉTODOS	18
3.1. Materia prima y aditivos	18
3.1.1 Mermelada de albaricoque (Fruta base)	18
3.1.2 Aditivos	19
3.2. Equipos y materiales	21
3.3. Diseño experimental	24
3.4. Mediciones reológicas estudiadas	27
3.4.1 Viscosidad	27
3.4.2 Límite elástico	28
3.4.3 Tixotropía	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1. Viscosidad	31
Ensayos iniciales	31
Ensayos intermedios	40
Ensayos Finales	46
4.2. Límite Elástico	49
4.3. Tixotropía	52



4.4.	Pruebas de extrusión manual.	55
4.5.	Pruebas de impresión 3D de alimentos.....	57
5.	PROPUESTAS DE MEJORA DE PARTE MECÁNICA DE LA IMPRESORA BCN3D PASTE EXTRUDER.	62
5.1.	Modificación del diámetro de extrusor de impresora 3D	62
	CONCLUSIONES	66
	RECOMENDACIONES	67
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
	Bibliografía complementaria	70

Índice de figuras

Figura 1-1 Modelo de jeringa extrusora de impresión 3D	12
Figura 3-1 a) Mermelada antes de homogenizar. b) Mermelada Homogeneizada en porciones.	19
Figura 3-2 Formación de gel de alginato y calcio, modelo “caja de huevos” Fuente: (Lupo, 2010)	20
Figura 3-3 a) Equipo reómetro HAAKE Viscotester. b) Sonda SV2 y cilindro.	22
Figura 3-4 Impresora 3D, modelo BCN3D+ paste extruder	23
Figura 4-1 Figuras de corazón impresas en 3D, temperatura de las muestras 30°C. a) muestra de mermelada 30% y agar 1%, b) muestra de mermelada 50% y agar 1%.	57
Figura 4-2 Figuras de corazón impresas en 3D, temperatura de las muestras 24°C. a) M30A1G6, b) M30A1G10, c) M30A1G12, d) M40A1G6 e) M40A1G10, f) M40A1G12.	59
Figura 4-3 Figuras de corazón impresas en 3D, a) M30A1G12; 37°C, b) 40°C, c) 41°C, d) M20A1G12; 37°C, e) 40°C, f). 41°C	60
Figura 4-4 Figuras impresas en 3D muestra Mermelada 20%, Agar 2%, Gelatina 12%.	61
Figura 5-1 Punta de jeringa delimitada los diámetros y su proyección de corte.	62
Figura 5-2 Boquillas de jeringa con dispositivo reductor de diámetro	64
Figura 5-3 Sistema de 4 boquillas intercambiables tipo carrusel. a) Vista inferior, b) Vista de corte transversal.	65

Índice de gráficas

Gráfica 3-1 Efectos de la viscosidad resultante de las combinaciones de mermelada (20 y 30%) con agar 2% + gelatina 12%. _____	28
Gráfica 3-2 Curva de límite elástico, representación del punto de inflexión. Muestra de mermelada 5% con Agar 1% (M5A1). _____	29
Gráfica 3-3 Ciclo Tixotrópico de una muestra de Mermelada 5% con Agar 0,5% realizada por el programa RheoWin. _____	30
Gráfica 4-1 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 5% + agar (0,5 y 1 %), b) mermelada 10% + agar (0,5 y 1%) y c) mermelada 20% + agar (0,5 y 1%). _____	33
Gráfica 4-2 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 5% + gelatina (0,5, 1 y 2 %), b) mermelada 10% + gelatina (0,5, 1 y 2 %), y c) mermelada 20% + gelatina (0,5, 1 y 2 %). _____	36
Gráfica 4-3 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 5% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6%, b) mermelada 10% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6% y c) mermelada 20% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6% _____	39
Gráfica 4-4 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada (30, 40 y 50%) y agar 1%. _____	41
Gráfica 4-5 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 30% + gelatina (10 y 12 %), b) mermelada 40% + gelatina (10 y 12 %), y c) mermelada 50% + gelatina (10 y 12 %). _____	43
Gráfica 4-6 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada (30, 40 y 50%) con alginato 2% + calcio 6%. _____	44
Gráfica 4-7 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada 60% con alginato 0,5% + calcio (1, 2, 3 y 5%). _____	45

Gráfica 4-8 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones. a) Mermelada de albaricoque 30% con agar 1% y gelatina (6, 10 y 12%) y b) Mermelada de albaricoque 40% con agar 1% y gelatina (6, 10 y 12%)._____ 47

Gráfica 4-9 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada (20 y 30%) con agar 2% + gelatina 12%. _____ 48

Gráfica 4-10 Curva de límite elástico, representación del punto de inflexión. Muestras de mermelada 20 y 30% con Agar 2% y Gelatina 12%. _____ 51

Gráfica 4-11 Área tixotrópica de muestras de mermelada 20 y 30% con Agar 2% y Gelatina 12%. 54



Índice de tablas

Tabla 1-1 Métodos de impresión 3D y aplicaciones en alimentos. Fuente: Dankar, et al., 2018	14
Tabla 3-1 Composición nutricional de la mermelada de albaricoque. Fuente: eroski	18
Tabla 3-2 Molaridad de alginato de sodio y lactato de calcio para diferentes concentraciones utilizadas en ensayos.	21
Tabla 3-3 Parámetros de impresión BCN3D+ paste extruder.	23
Tabla 3-4 Abreviaturas de mermelada y aditivos	24
Tabla 3-5 Ensayos iniciales	25
Tabla 3-6 Ensayos intermedios.	26
Tabla 3-7 Ensayos finales	26
Tabla 4-1 Resumen de datos de límite elásticos de ensayos realizados.	50
Tabla 4-2 Resumen de resultados de área tixotrópica en las distintas combinaciones.	53
Tabla 4-3 Resultados de extrusión manual realizadas a los ensayos intermedios de muestras de mermelada con Agar 1% o Gelatina 10 y 12%.	56
Tabla 4-4 Resultados de impresión 3D realizadas en ensayos finales, a muestras de mermelada con Agar 1% y Gelatina 6, 10 y 12% a 24°C.	58

Índice de ecuaciones

Ecuación 5-1 Fórmula para obtener la Longitud 2 (Final) Fuente: Palmer, et al., 2003 _____ 63

Ecuación 5-2 Fórmula para el cálculo de la diferencia de diámetros de la conicidad _____ 63

Ecuación 5-3 Fórmula para el cálculo de la tangente del ángulo Fuente: Palmer, et al., 2003 ____ 63



Símbolos y acrónimos

PLA: Polylactic Acid o Acido poliláctico

3D: 3 dimensiones en el espacio (x, y, z)

1. Introducción

1.1. ¿Qué es la impresión 3D de alimentos?

La impresión 3D de alimentos es una tecnología emergente que permite combinar el arte del diseño y personalizar formas, colores, sabores, texturas e incluso el valor nutritivo; con la utilización de un sinnúmero de pastas alimenticias, las cuales deben mantener propiedades físicas y químicas que permitan que el alimento pueda modelarse de acuerdo al diseño que se ha establecido para la impresión (MCTIP, 2015).

La impresora 3D llamada así porque realiza movimientos en los ejes x, y, z; permite la impresión de múltiples objetos con volumen, utilizando materiales de distinta naturaleza como el PLA, según su campo de aplicación (medicina, arquitectura, ingeniería, arte, moda, gastronomía; entre otros).

La impresión 3D de alimentos se realiza a través de un dispositivo extrusor, como se muestra en la Figura 1-1, donde se coloca el material alimenticio, el cual mediante un pistón es empujado hasta que empieza a fluir por la boquilla y es depositado capa por capa en la cama de impresión hasta formar la figura deseada.

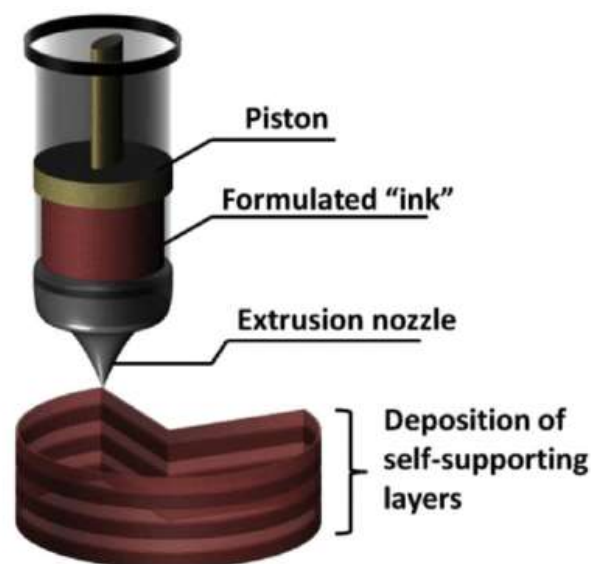


Figura 1-1 Modelo de jeringa extrusora de impresión 3D

Fuente: (Godoi, et al., 2016)

Para el diseño de objetos 3D se utilizan programas que permite crear figuras en el espacio tridimensional, ajustando las dimensiones, estructura interna y externa, forma; entre otros parámetros.

Hoy en día en el mercado existen muchos programas de diseño como el Solid Works, Tinkercad, Rhinoceros, Sketchup, Dcatia, Fusión 360, FreeCad, CURA, entre otros. CURA es uno de los más usados, debido a que es un software libre, es decir que es de fácil acceso en internet. Los diseños de los objetos tridimensionales se almacenan en formato STL, posteriormente, este debe ser convertido a un archivo con formato GCODE, el cual es el lenguaje que permitirá que el software de la impresora interprete los movimientos que fijarán las trayectorias realizadas durante la impresión para la formación de la figura en 3D.

Actualmente los intereses de aplicación de esta tecnología se han centrado en restaurantes, cafeterías, pastelerías; debido a que en este sector se apuesta a la creación de diseños innovadores y atractivos de productos al consumidor/cliente, específicamente en lo que respecta a la decoración de platos con moldes o tatuajes comestibles, emblemas comestibles de empresas, entremeses, postres, chocolates, decoración de bebidas, escaneado y modelado de bustos u objetos personalizados comestibles, entre otros (Print2taste, 2018).

1.2. Propiedades que influyen en la impresión 3D de alimentos

Varias propiedades físicas y químicas influyen directamente en la impresión 3D de alimentos, principalmente viscosidad, velocidad de cizallamiento, fuerza de cizalla y temperatura; ya que estas están directamente relacionadas con la eficacia del sistema extrusor al momento de imprimir. Además, estas propiedades se relacionan con la composición, la estructura, la textura e incluso el sabor del producto impreso (MCTIP, 2015 & Carmona, 2016).

En el proceso de extrusión de alimentos las propiedades reológicas son de suma importancia, ya que de acuerdo a los esfuerzos externos a los que esté sometido un fluido o alimento, se determina la consistencia, la cual está definida por la viscosidad y elasticidad del producto. Además, estas propiedades influyen en la calidad del alimento y su estabilidad durante el almacenamiento, por ende, se determina que las características reológicas están relacionadas con la eficacia de la

impresión 3D y tanto el proceso como el alimento deben ser ajustados hasta alcanzar un perfil óptimo que permita una adecuada aplicación de esta tecnología.

Otros factores a considerar y que influyen notablemente en la determinación de las propiedades reológicas son el tipo de alimento y su composición, las técnicas instrumentales y los métodos analíticos utilizados en dicha determinación, entre otros (Riba, 2018).

1.3. Alimentos utilizados en impresión 3D

El enfoque de la impresión 3D de alimentos es ofrecer al consumidor alimentos elaborados de forma rápida y personalizada empleando productos nutritivos y saludables, para lo cual se requiere modelar sistemáticamente los materiales de impresión, los diseños de plataformas, las tecnologías de impresión y sus influencias en la producción de alimentos 3D.

Varios de los alimentos que se están probando actualmente son purés de verduras, chocolate, glaseados, carnes o pescados triturados, masas de biscocho o galleta (Carmona, 2016).

En la tecnología de la impresión 3D existen distintos métodos y materiales como se muestra en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1 Métodos de impresión 3D y aplicaciones en alimentos. Fuente: Dankar, et al., 2018

Método	Principio	Aplicación	Compañías
Impresión por extrusión directa	Extrusión y deposición de una boquilla	Chocolate, queso, puré de patata, pizza, humus, masa para galletas, masa de maíz, hidrocoloides, mantequilla de maní	NASA, 3D systems Foodini (Natural machines) Fab@Home
Impresión por inyección de tinta	La tinta cae por demanda de impresión desde boquilla de jeringa	Fabricación de confitería, decoraciones en galletas, galletas, cupcakes, gotas en bases de pizza	FoodJet
Tecnología de sinterización selectiva	Polvo vinculante y fuente de calor (aire caliente) o (láser) que se derrite y fusiona las regiones deseadas junto con el polvo.	Alimentos azucarados, polvo Nesquick	CandyFab Cornucopia
Impresión láser	Aplicar agente aglutinante en polvo según la forma 3D predefinida.	Esculturas hechas de polvo de azúcar, echador, harina, almidón	3D systems

Los alimentos se han clasificado en función de su capacidad de impresión en dos categorías:

Materiales imprimibles de forma nativa

Alimentos como hidrogeles, glaseado de pasteles, queso fresco, humus y chocolate debido a que estos pueden ser extruidos y fluyen suavemente por la jeringa (Cohen, et al., 2009).

Algunos de los materiales imprimibles de forma nativa son lo suficientemente estables como para mantener la forma después de la deposición, no requieren procesamiento adicional posterior y se pueden emplear en otros campos de la alimentación como las áreas médicas y del espacio Sun, et al., 2015).

Materiales de comida tradicional no imprimibles

Los alimentos tradicionales consumidos por gran parte de la población todos los días, no son materiales imprimibles por naturaleza, por ejemplo, arroz, carne, frutas y verduras, entre otros; los cuales necesitan de la adición de un hidrocoloide para mejorar sus propiedades reológicas y permitir una extrusión adecuada. (Sun, et al., 2015). Lipton, et al., 2010 utilizaron aditivos simples para modificar recetas de comida tradicionales y elaborar geometrías complejas y formulaciones novedosas, siendo entre los de mayor éxito la masa de pasta debido a su buena viscosidad, consistencia y propiedades de solidificación (Dankar, et al., 2018).

Empresas como Byflow, Foodini, Procusini (print2taste), 3D Systems, Natural Machines; se encuentran ensayando la impresión de alimentos en 3D. Los alimentos más comunes usados para impresión 3D hoy en día son el chocolate y el azúcar, como ingredientes alternativos se están investigando el uso de almidones y proteínas de algas, gramíneas, semillas, hojas de remolacha e insectos (MCTIP, 2015).

1.4. Aditivos alimentarios más eficientes en la impresión 3D

Usualmente se están usando hidrocoloides como aditivos alimentarios en la impresión 3D, ya que permiten la formación de una red continua de macromoléculas coloidales interconectadas e interrelacionadas en una estructura tridimensional; además estos presentan diferentes grados de

elasticidad y rigidez, ya que dependen de factores como el tipo de polímero y su concentración, concentración de sales, pH, temperatura; entre otros (Badui, 2001).

La disminución de la temperatura permite el establecimiento del gel, mientras que el incremento de temperatura induce a la licuefacción y debido a que estos procesos se llevan a cabo a diferentes temperaturas los geles presentan el fenómeno de histéresis. Otro fenómeno presente en los geles es la sinéresis producida por un reacomodo físico de las interacciones de soluto - disolvente, también está influenciada por factores como concentración del coloide, cambios de temperatura, pH y presencia de otros agentes aceleradores e inhibidores (Badui, 2001).

Se han probado varios aditivos alimentarios y sus combinaciones con el fin de obtener las mejores características para la impresión 3D de acuerdo al tipo de alimento, entre los ensayos realizados por varios autores se ha encontrado que Lipton, et al., (2010), han obtenido buenos resultados usando agar adicionado a verduras y transglutaminasa en carne. En otro estudio realizado por Dankar, et al., (2018), evaluaron el efecto de aditivos alimentarios como agar, alginato, glicerol y lecitina sobre las propiedades reológicas del puré comercial de patata; obteniendo que la combinación de agar y alginato presentaron un mejor efecto y estabilización del puré de patata, aumentando su límite elástico, lo cual favorece la extrusión. Adicionalmente Liu, et al., (2018), citado por Dankar, et al. (2018), evaluaron las propiedades reológicas del puré de patata combinado con almidón de patata con el fin de analizar su comportamiento durante la impresión 3D.

La empresa Fab@Home combinó los hidrocoloides (goma xantana y gelatina) para equilibrar la estructura y el sabor de los alimentos no imprimibles, para este ensayo utilizó diferentes concentraciones de aditivos y a su vez aromatizantes de frambuesa, fresa, plátano y chocolate; dando como resultado que cuanto mayor fue la concentración de los dos hidrocoloides se obtuvo geles más firmes y más granulares, lo cual provocó una extrusión menos adecuada por un orificio de jeringa de 3 mm (Cohen et al., 2009).

Usando hidrocoloides y permitiendo evaluar y ajustar la concentración óptima de estos (solos o combinados), hasta conseguir una buena gama de texturas en boca y dado que estos aditivos principalmente presentan sabor neutro, el gusto puede ser sintonizado por medio de saborizantes y aromatizantes alimenticios que otorguen un sabor apetecible al alimento; y así ofrecer una variedad de experiencias en sabor y textura de los productos impresos en 3D (Dankar, et al., 2018).



2. Objetivos

2.1. Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo de fin de máster consiste en analizar la viabilidad de la impresión 3D de alimentos con base de fruta.

2.2. Objetivos específicos

1. Evaluar las propiedades reológicas (viscosidad, tixotropía y límite elástico) de diferentes combinaciones de mermelada de albaricoque con 3 tipos de aditivos (agar, alginato y gelatina).
2. Seleccionar las mejores combinaciones entre mermelada de fruta y aditivos, de acuerdo a sus propiedades reológicas.
3. Determinar la temperatura óptima de la muestra para la realización de la impresión 3D en muestras previamente seleccionadas.
4. Definir la mejor combinación mermelada/aditivo para obtener un diseño óptimo del alimento impreso en 3D.

3. Materiales y Métodos

3.1. Materia prima y aditivos

3.1.1 Mermelada de albaricoque (Fruta base)

La materia prima a utilizar es una mermelada de albaricoque, fruta de temporada, de una marca comercial del supermercado. En la etiqueta de este producto se han declarado los siguientes ingredientes y composición nutricional como se muestra en la Tabla 3-1, además de especificar que no contiene gluten ni colorantes.

Ingredientes: albaricoque (57%), jarabe de glucosa y fructosa, azúcar, gelificante (pectina de frutas), conservador (sorbato potásico), y acidulante (ácido cítrico).

Tabla 3-1 Composición nutricional de la mermelada de albaricoque. Fuente: eroski

	Contenido en 25g	Porcentaje
Calorías	50	2%
Grasa	0g	0%
Grasas Saturadas	0g	0%
Azúcares	9,5g	11%
Sal	0g	0%
Energía por 100g:	845kJ/119kcal	

Inicialmente se ha homogeneizado la mermelada utilizando un túrmix para eliminar los trozos de fruta como se observa en la Figura 3-1, y así intentar disminuir la presencia de errores durante la medición de las características reológicas, por la presencia de sólidos en la muestra, y, además, evitar atascos en la boquilla del extrusor en el proceso de impresión 3D.





Figura 3-1 a) Mermelada antes de homogenizar. b) Mermelada Homogeneizada en porciones.

3.1.2 Aditivos

Se han usado distintas concentraciones de mermelada de albaricoque junto con los siguientes aditivos usados solos o combinados:

1. **Agar E-406.**- obtenido de las paredes celulares de algas rojas, posee capacidad emulsionante, estabilizante y gelificante, el agar grado alimenticio se usa como una alternativa a la gelatina. La temperatura de gelificación se encuentra entre 25°C y 45°C, termorreversible entre 60°C y 85°C, (Scharlau, España).
2. **Gelatina.** - hidrocólide de grado alimenticio tipo A procedente de piel y huesos de porcino, posee capacidad estabilizante y gelificante, con una fuerza de formación de gel de 300 bloom (Sigma, España), utilizada en ensayos iniciales y con una fuerza de formación de gel de 180 bloom, utilizada en ensayos intermedios y finales. Gelificación a <15°C, termorreversible entre 35°C y 40°C, (Instangel, España).
3. **Alginato de Sodio E-401.** - es una sal de sodio del ácido algínico, obtenido de algas pardas de la clase Phaeophyceae, (Sigma Aldrich, España), posee propiedades espesantes, estabilizantes y gelificantes, en presencia de calcio puede formar geles biodegradables y estables.

4. **Lactato de Calcio.** - es una forma ionizada del ácido láctico, obtenida de la fermentación de almidón y melazas, permite la formación del gel por medio de la unión de las cadenas de alginato con iones de calcio, (Sigma Aldrich, España), a diferencia de otras sales cálcicas, el lactato de calcio no deja sabores residuales en el producto.

Para la preparación de las muestras con alginato de sodio y lactato de calcio se utilizó el método de difusión externa indirecta que consistía en mezclar la mermelada con el lactato de calcio y dosificarlo sobre un baño con alginato de sodio, para que este penetre el producto y se produzca la gelificación.

El alginato consiste en una secuencia de ácidos gulurónico (G) y manurónico (M). Dependiendo de esta relación cuantitativa entre los dos ácidos se forman las moléculas de los alginatos de alto M o alto G. El alginato de sodio posee denominación alginato alto G, forma cadenas con estructura de zig-zag que permiten una unión más fácil con el calcio formando una estructura que otorga un gel consistente, rígido, quebradizo y con sinéresis (Cubero, et al., 2002).

La producción del gel ocurre al formarse una zona de unión entre un bloque G de la molécula de alginato que se enlaza físicamente a otro bloque G de otra molécula de alginato por medio de un ion calcio, formando una configuración espacial tipo bucle. Estos enlaces forman así una red intermolecular tipo matricial. En todas estas uniones los iones calcio se sitúan como puentes entre los grupos carboxilo del ácido gulurónico del alginato, y se pueden unir a dos cadenas simultáneamente, se disponen formando una malla o membrana semirrígida, presentando una forma similar a una “caja de huevos”, como se evidencia en la Figura 3-2.

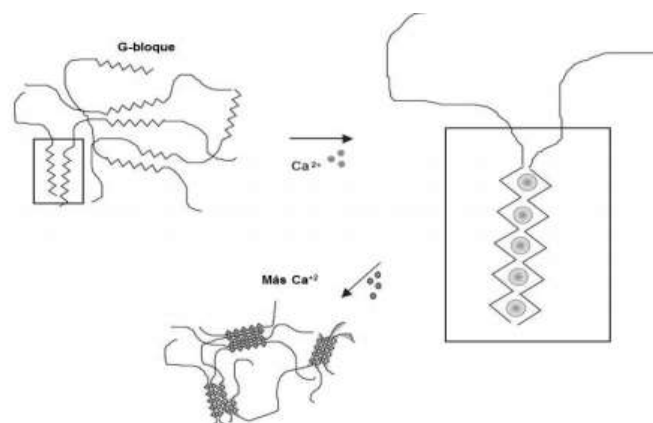


Figura 3-2 Formación de gel de alginato y calcio, modelo “caja de huevos” Fuente: (Lupo, 2010)

Para llevar a cabo esta gelificación, se deben considerar la concentración de los átomos de calcio y la composición del alginato, en la tabla 3-2 se observa la relación molar entre las concentraciones de alginato de sodio y lactato de calcio, dónde se evidencia mayor concentración de calcio disponible que de alginato, lo cual favorece la disponibilidad de iones Ca^{2+} para la formación de los geles.

Tabla 3-2 Molaridad de alginato de sodio y lactato de calcio para diferentes concentraciones utilizadas en ensayos.

Corrida	Alginato de sodio $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$		Lactato de Calcio $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$	
	Peso (g)	Molaridad	Peso (g)	Molaridad
1	0,5	0,025	6	0,275
	1	0,051	6	0,275
	1,5	0,076	6	0,275
2	2	0,101	6	0,275
3	0,5	0,025	1	0,045
	0,5	0,025	2	0,092
	0,5	0,025	3	0,137
	0,5	0,025	5	0,229

3.2. Equipos y materiales

3.2.1 Reómetro

Para la determinación de parámetros como viscosidad, límite elástico y tixotropía se utilizó el equipo HAAKE Viscotester K10 con la sonda SV2, como se muestra en la Figura 3-2, las mediciones se realizaron en 3 repeticiones para cada combinación. Este método permite tomar medidas continuas a una velocidad de deformación o esfuerzo cortante dados de acuerdo al periodo de tiempo, permitiendo determinaciones tanto si existe o no dependencia del tiempo (Ibartz &

Barbosa 2005). Se utilizó también una sonda de cilindros coaxiales concéntricos que permite caracterizar el esfuerzo de cizalla de fluidos no newtonianos.

Para el procesamiento de los resultados, se recogió los datos del programa RheoWin 4.41.19, los datos fueron exportados a Excel, dónde se calculó la media, la desviación estándar y el error, y fueron graficados para su posterior interpretación.

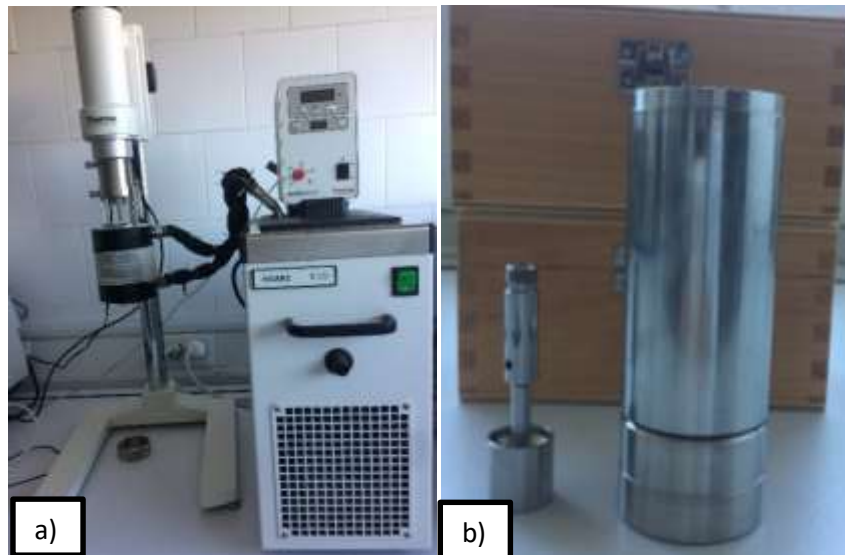


Figura 3-3 a)Equipo reómetro HAAKE Viscotester. b) Sonda SV2 y cilindro.

3.2.2 Impresora 3D de alimentos

En el presente proyecto se utilizó la impresora 3D, modelo BCN3D+ paste extruder, serie 01.141217.0702, año 2014, la cual contiene una jeringa de 100 ml para la extrusión de pastas con un diámetro de salida de 4 mm, inicialmente se utilizaron placas de aluminio pre enfriadas sobre la cama de impresión (Figura 3-4).

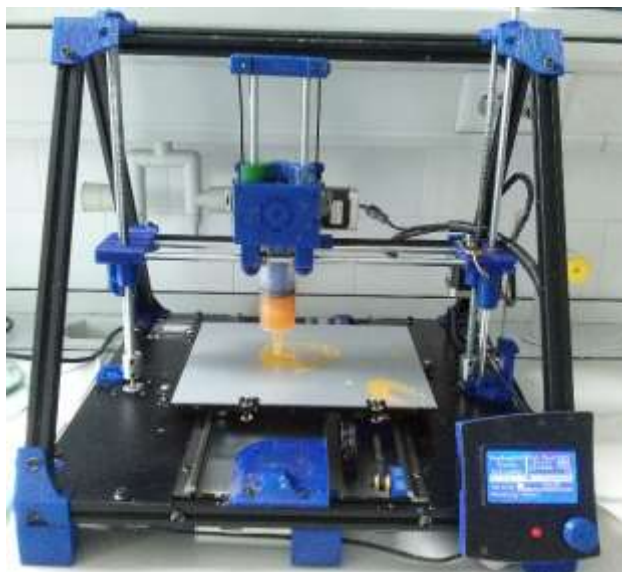


Figura 3-4 Impresora 3D, modelo BCN3D+ paste extruder

La impresión se realizó utilizando diseños de archivos en GCODE, y como parámetros de impresión los que se encontraron predeterminados como se muestra en la tabla 3-3.

Tabla 3-3 Parámetros de impresión BCN3D+ paste extruder.

Velocidad	Altura	Pasos
Vmax x: 250 mm/s	VTrav min: 0 mm	Xsteps: +080.19 mm
Vmax y: 250 mm/s	Amax x: 1500 mm	Ysteps: +080.43 mm
Vmax z: 3 mm/s	Amzx y: 1500 mm	Zsteps: +2549.00 mm
Vmax e: 25 mm/s	Amax z: 100 mm	Xsteps: +0484.20mm
Vmin: 0 mm/s	Amax e: 100 mm	

La impresión 3D de las muestras se realizó en el laboratorio a temperatura ambiental y se controló la temperatura de las muestras al momento de colocarlas en el extrusor, además para la deposición de las capas impresas se utilizó una placa de aluminio previamente enfriada a $4\pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.3. Diseño experimental

En el diseño experimental del presente proyecto se inicia probando concentraciones de mermelada y aditivos por sondeo hasta determinar las combinaciones más favorables, partiendo por ensayos iniciales, seguido de intermedios y finales.

Las muestras fueron preparadas en soluciones de 100ml y por duplicado (a & b); las soluciones preparadas con agar se calentaron sobre los 90°C, gelatina sobre los 50°C y alginato + calcio sobre los 65°C, hasta encontrarse completamente homogéneas y sin presencia grumos; finalmente se agregó la solución con aditivo a la mermelada y se agitó fuertemente.

La codificación de las muestras se realizó utilizando las abreviaturas que se muestran en la Tabla 3-4, por ejemplo:

-Muestra M5Al1Ca6, corresponde a Mermelada 5%, Alginato de sodio 1% y Lactato de Calcio 6%.

Tabla 3-4 Abreviaturas de mermelada y aditivos

Variable	Abreviatura
Mermelada	M
Gelatina	G
Agar	A
Alginato de sodio	Al
Lactato de Calcio	Ca

Una vez preparadas las muestras se colocaron en cámara de frío a $2\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, después de este tiempo se retiró de frío y se realizaron los ensayos en el reómetro obteniendo 3 repeticiones por cada muestra.

Para las pruebas tanto de extrusión manual, como de impresión 3D se funden los geles utilizando un microondas a potencia media, se enfrían las muestras hasta el punto cercano a la gelificación, de acuerdo al tipo de muestra varían desde los 42°C hasta los 24°C (ambiente).

- a) Ensayos iniciales: consisten en pruebas preliminares para observar las características reológicas de las combinaciones de mermelada y aditivos, como se muestra en la Tabla 3-5. Se inicia con bajas concentraciones de mermelada (5 al 20%) para conocer el



comportamiento en la solución junto con los hidrocoloides, por otro lado, las concentraciones de aditivos han sido escogidas de acuerdo a las empleadas usualmente por otros autores en estudios similares entre ellos Dankar, et al., (2018), Lipton, et al., (2010); Cohen et al., (2009), Cortés, et al., (2016), Riba, (2018); Lupo, (2010).

Tabla 3-5 Ensayos iniciales

Aditivos (%)		Mermelada (%)			Codificación de muestras			Análisis
Agar	0,5	5	10	20	M5A0,5	M10A0,5	M20A0,5	Viscosidad, Tixotropía y Límite elástico
	1	5	10	20	M5A1	M10A1	M20A1	
Gelatina	0,5	5	10	20	M5G0,5	M10G0,5	M20G0,5	
	1	5	10	20	M5G1	M10G1	M20G1	
	2	5	10	20	M5G2	M10G2	M20G2	
Alginato de sodio + Lactato de Calcio	0,5 + 6	5	10	20	M5Al0,5Ca6	M10Al0,5Ca6	M20Al0,5Ca6	
	1 + 6	5	10	20	M5Al1Ca6	M10Al1Ca6	M20Al1Ca6	
	1,5 + 6	5	10	20	M5Al1,5Ca6	M10Al1,5Ca6	M20Al1,5Ca6	

- b) Ensayos intermedios: de acuerdo a los resultados obtenidos en preliminares, se descarta concentraciones bajas de aditivos de acuerdo a sus propiedades reológicas, y se reformula las soluciones incrementando el porcentaje de mermelada (30 al 60%) para otorgarle mayor contenido de fruta a las muestras y de igual manera se incrementa la concentración de los aditivos para mejorar las interacciones. Además, se prueba una corrida únicamente para conocer el comportamiento del alginato 0,5% con mermelada al 60% y conocer su interacción con el calcio (1, 2, 3 y 5 %). Estas formulaciones pueden observarse en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6 Ensayos intermedios.

Aditivos (%)		Mermelada (%)			Codificación de muestras			Análisis
Agar	1	30	40	50	M30A1	M40A1	M50A1	Viscosidad, Tixotropía, Límite elástico e Impresión 3D
Gelatina	10	30	40	50	M30G10	M40G10	M50G10	
	12	30	40	50	M30G12	M40G12	M50G12	
Alginato de sodio + Lactato de Calcio	2 + 6	30	40	50	M30Al2Ca6	M40Al2Ca6	M50Al2Ca6	
	0,5+ 1	60			M60Al0,5Ca1			
	0,5+ 2	60			M60Al0,5Ca2			
	0,5+ 3	60			M60Al0,5Ca3			
	0,5+ 5	60			M60Al0,5Ca4			

- a) Ensayos finales: consisten en la elección de las mejores combinaciones hasta obtener la muestra más idónea para la impresión 3D. Los resultados de ensayos intermedios, permitieron el descarte del uso de alginato por no presentar características reológicas favorables para impresión 3D, y además dieron pautas para encontrar las mejores muestras tanto por sus propiedades reológicas como por las pruebas de extrusión manual; llevando así a la formulación de soluciones combinadas de gelatina de 180 bloom y agar junto con mermelada (20 al 40%), como se observa en la Tabla 3-7. Esto dio paso a la preselección de la muestra, la cual se fue ajustando en función de las características deseadas, para así obtener la mejor combinación de acuerdo a los objetivos del presente estudio.

Tabla 3-7 Ensayos finales

Aditivos (%)		Mermelada (%)		Codificación de muestras		Análisis
Agar + Gelatina	1 + 6	30	40	M30A1G6	M40A1G6	Viscosidad, Tixotropía, Límite elástico e Impresión 3D
	1 + 10	30	40	M30A1G10	M40A1G10	
	1 + 12	30	40	M30A1G12	M40A1G12	
	2 + 12	20	30	M20A2G12	M30A2G12	

3.4. Mediciones reológicas estudiadas

Se utilizó un método de análisis que consistía en 3 fases.

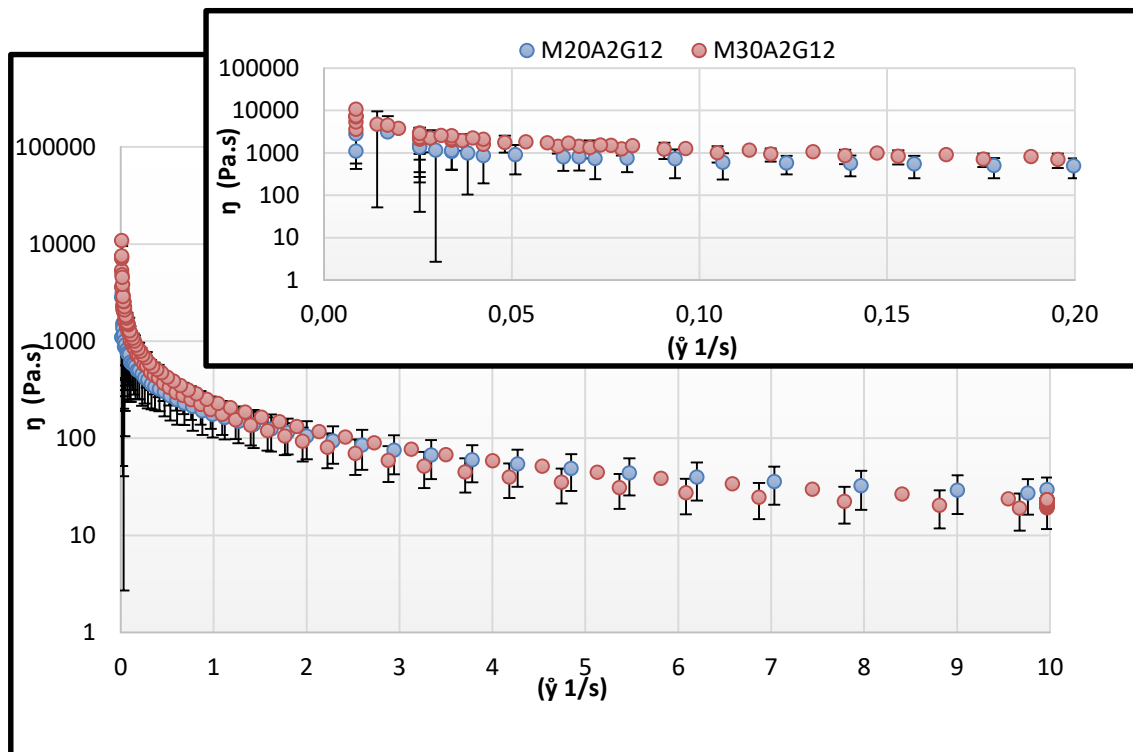
1. Rampa de velocidad logarítmica ascendente ($0,01 \text{ s}^{-1} - 10 \text{ s}^{-1}$) en 60 segundos a 21°C .
2. Velocidad constante 10 s^{-1} en 30 segundos a 21°C .
3. Rampa de velocidad logarítmica descendente ($10 \text{ s}^{-1} - 0,01 \text{ s}^{-1}$) en 60 segundos a 21°C .

Para cada medición se colocó una nueva muestra, en la sonda limpia y seca, completando 3 repeticiones para cada combinación. Mediante el programa Rheowin Data Manager se obtuvieron los datos de tiempo (t) en s, viscosidad (η) en Pa.s, velocidad de cizalla (γ) en s^{-1} y esfuerzo de cizalla (τ) en Pa.

3.4.1 Viscosidad

En una disolución se define como la resistencia al flujo sometida a la acción de un esfuerzo de cizalla, también nos referimos como constante de proporcionalidad o coeficiente de viscosidad. Las disoluciones de macromoléculas enrolladas al azar tienen mayor viscosidad que aquellas que son compactas, pese a tener el mismo peso molecular. Las disoluciones de proteínas fibrosas como la gelatina y la actomiosina, generalmente permanecen orientadas por ello cuando se someten a un esfuerzo de cizalla y este se detiene, no recuperan inmediatamente su viscosidad original, comportamiento plástico viscoelástico. (Damoradan, et al., 2015).

Se determinó la viscosidad de cada una de las muestras utilizando una curva, donde se expresa la viscosidad aparente frente a la velocidad de cizalla, así se evidenció el comportamiento de las distintas combinaciones, como se muestra en el ejemplo de la Gráfica 3-1.



Gráfica 3-1 Efectos de la viscosidad resultante de las combinaciones de mermelada (20 y 30%) con agar 2% + gelatina 12%.

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

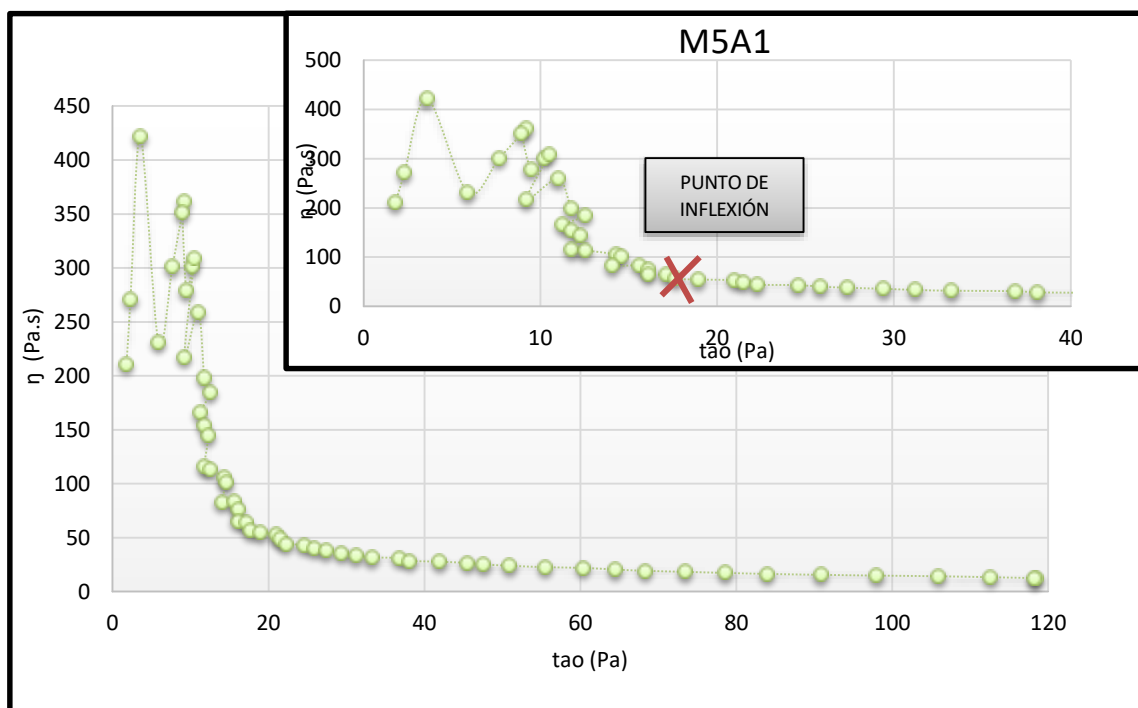
Se puede observar claramente que la viscosidad descende con el aumento de la velocidad de cizalla, por este motivo estas muestras se consideran fluidos no newtonianos, en la representación de los resultados de viscosidad se ha tomado la gráfica completa y otra con el tramo de velocidad ampliado en el tramo inicial a los $0,20 \text{ s}^{-1}$.

3.4.2 Límite elástico

El límite elástico nos permite determinar la fuerza necesaria que se debe aplicar para que fluya la muestra, es decir para romper gran parte de las interacciones del fluido. Por medio del método de la rampa de estrés, que consiste en graficar una curva de viscosidad y esfuerzo de cizalla, a lo largo de la rampa se controla la viscosidad aparente para la presencia de un punto de inflexión, que indica

el inicio del flujo, y el límite de elasticidad es dado en la tensión de cizalla correspondiente. A partir de este punto la estructura interna se rompe y la muestra empieza a fluir y bajo de este punto el material es completamente elástico (Sun & Gunasekaran, 2009).

Como se observa en el ejemplo de la Gráfica 3-2 se ha utilizado el método de la rampa de estrés, en el cual se ha graficado la viscosidad y el esfuerzo de cizalla. Para visualizar el cambio del comportamiento del flujo se ha tomado la gráfica completa y otra ampliando el primer tramo, en donde se produce la mayor variación de la curva, determinando el punto de inflexión en 17,66 Pa (X roja); este valor representa el límite elástico, el cual se ha determinado para todas las muestras y cuyos valores se han recogido en una tabla como se podrá observar en el Capítulo 4 (Resultados).



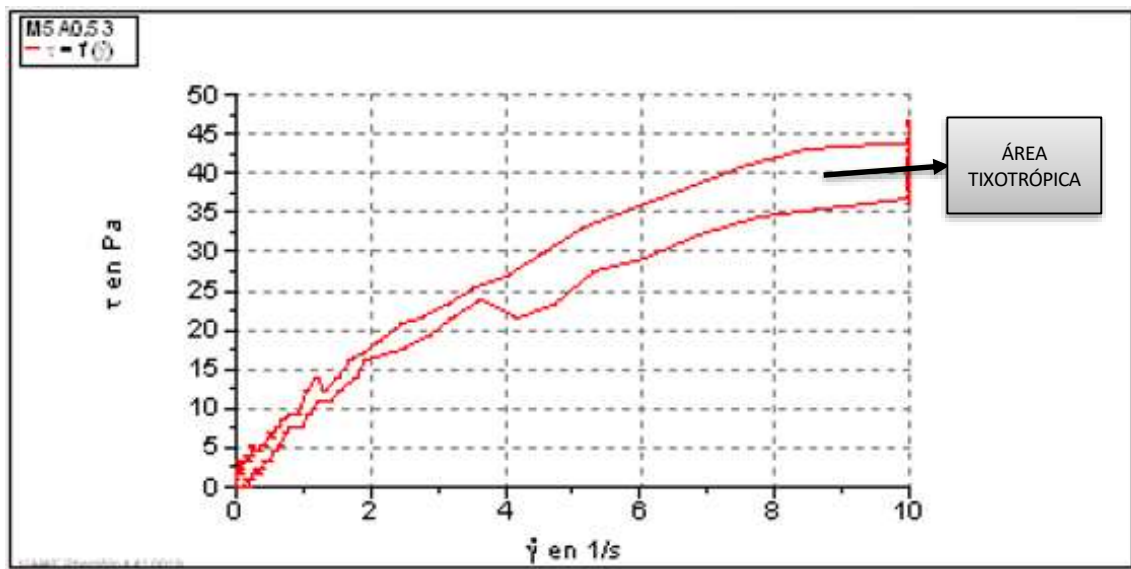
Gráfica 3-2 Curva de límite elástico, representación del punto de inflexión. Muestra de mermelada 5% con Agar 1% (M5A1).

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=3), se observan X que indican el punto de inflexión de cada muestra.

3.4.3 Tixotropía

La tixotropía nos indica el comportamiento de un fluido en base a un esfuerzo aplicado. Un comportamiento tixotrópico nos muestra la reducción de la fuerza estructural durante el periodo de aumento de la velocidad de cizalla y su recuperación o no durante el periodo de reposo. Cuanto más alto es el valor del área tixotrópica se interpreta que el fluido no ha recuperado su estructura durante el periodo de reposo, en cambio un área pequeña indica una rápida recuperación de la estructura o a su vez que la fuerza aplicada durante el periodo de carga no ha afectado a la estructura de la muestra (Riba, 2018).

La tixotropía se calcula graficando el esfuerzo de corte y la velocidad de cizalla, como se muestra en la Gráfica 3-3, se representa un ciclo, donde el cálculo de esta área es el valor de su tixotropía. Para la representación de estos resultados se ha tomado los valores calculados de software Rheowin para cada muestra y sus repeticiones, y se ha expresado su media y error en una tabla en el Capítulo 4 (Resultados).



Gráfica 3-3 Ciclo Tixotrópico de una muestra de Mermelada 5% con Agar 0,5% realizada por el programa RheoWin.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos realizados a las diferentes combinaciones de mermelada y aditivos han permitido obtener los resultados de las propiedades reológicas de viscosidad, tixotropía y límite elástico. Partiendo de los ensayos iniciales, los cuales han servido para descartar muestras fallidas y dar pautas para la elaboración de dos corridas de ensayos intermedios. Y a continuación, en función de los resultados obtenidos, se ha procedido con dos corridas de ensayos finales, donde las combinaciones de muestras pre seleccionadas han permitido finalmente obtener las mejores muestras a ser impresas en 3D.

La presentación de los resultados se realizó en función del tipo de aditivo y la concentración de mermelada para determinar los cambios producidos en viscosidad, límite elástico y tixotropía al usar distintas concentraciones tanto del aditivo como de la mermelada.

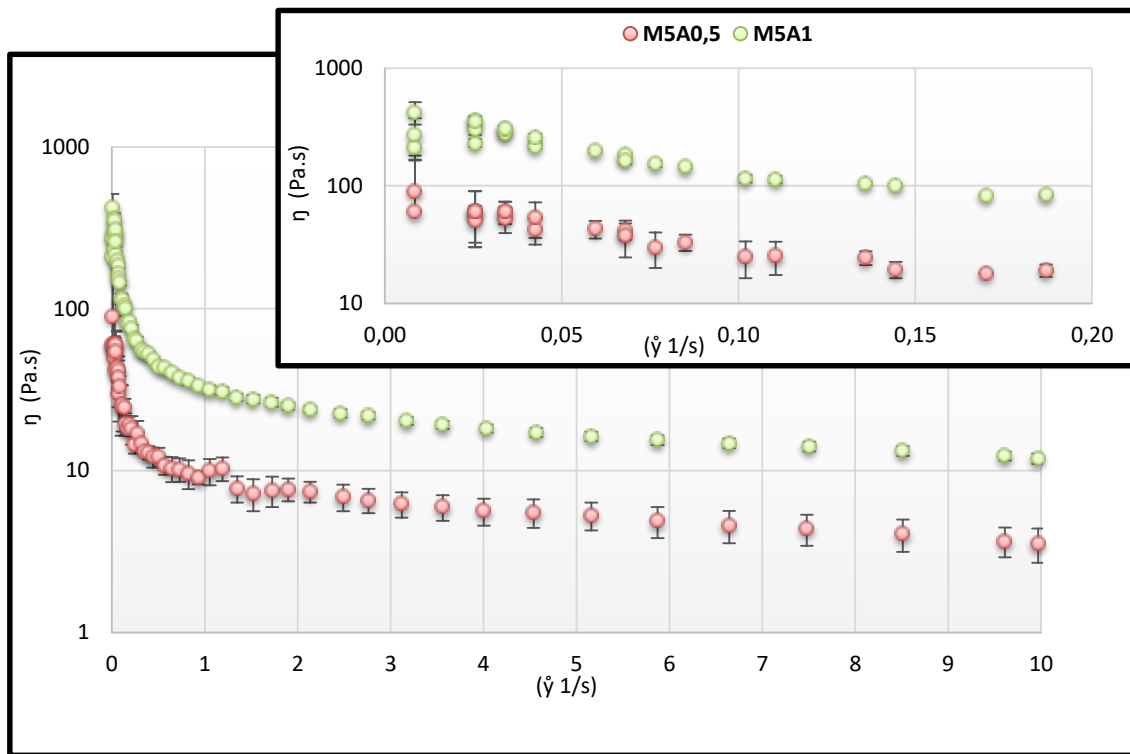
4.1. Viscosidad

Esta propiedad se ha analizado en todas las muestras, obteniéndose diferentes curvas de viscosidad de acuerdo a cada combinación de mermelada y aditivos.

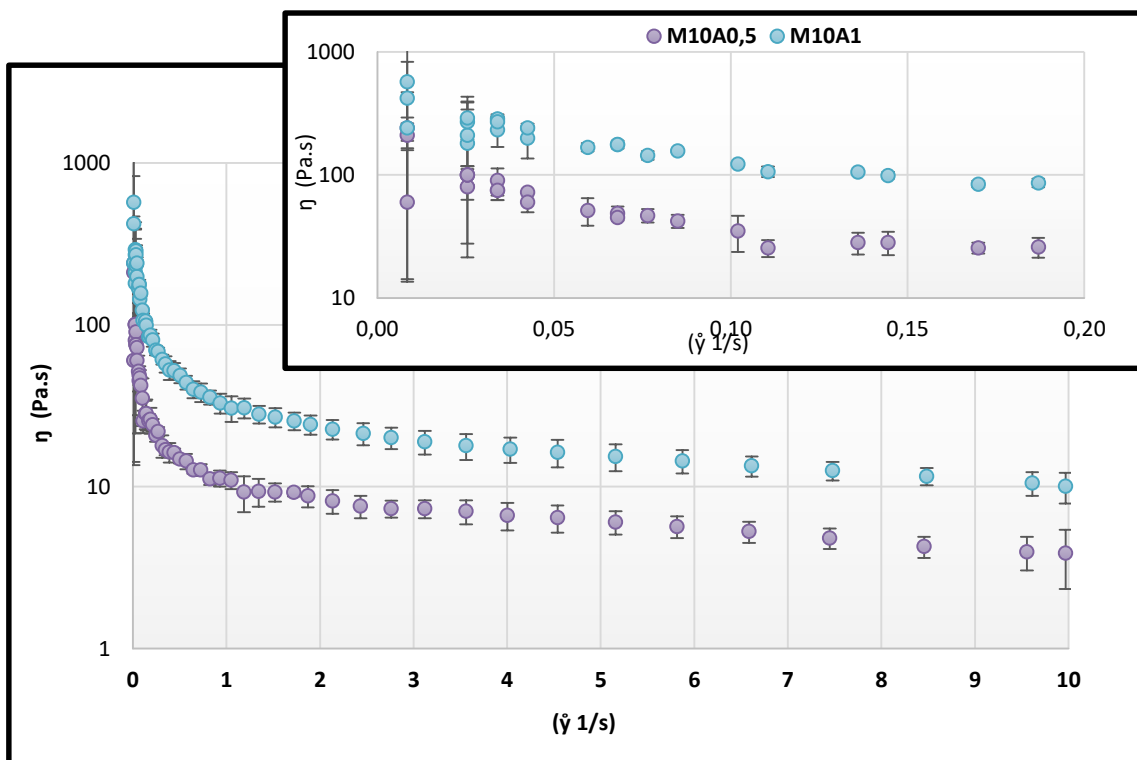
Ensayos iniciales

Pruebas realizadas con mermelada de albaricoque 5%, 10% y 20% y agar (0,5% y 1%), se puede observar que hay una relación directamente proporcional entre el aumento de la viscosidad y la concentración de agar, como se puede observar en las Gráficas 4-1 (a, b y c), a menor velocidad de cizalla la viscosidad se encuentra en su punto más alto, sin embargo, esta decrece y se estabiliza con el aumento de la velocidad. Esta tendencia se ve acompañada de la concentración de mermelada, a mayor concentración de mermelada, mayor viscosidad, tanto en combinación 0,5% y 1% de agar; a medida que aumenta la velocidad de cizalla, las combinaciones de mermelada no tienen efecto sobre la viscosidad.

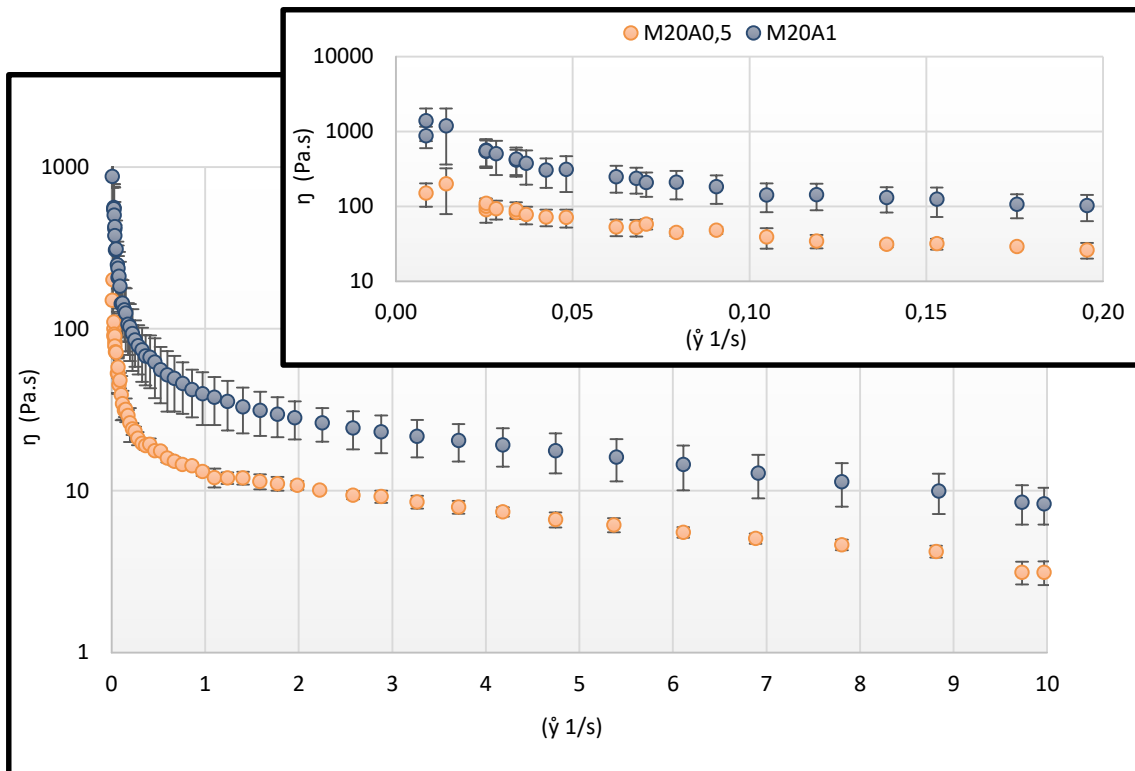
a) Mermelada de albaricoque 5% con agar (0,5 y 1%).



b) Mermelada de albaricoque 10% con agar (0,5 y 1%).



c) Mermelada de albaricoque 20% con agar (0,5 y 1%).



Gráfica 4-1 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 5% + agar (0,5 y 1 %), b) mermelada 10% + agar (0,5 y 1%) y c) mermelada 20% + agar (0,5 y 1%).

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=3), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

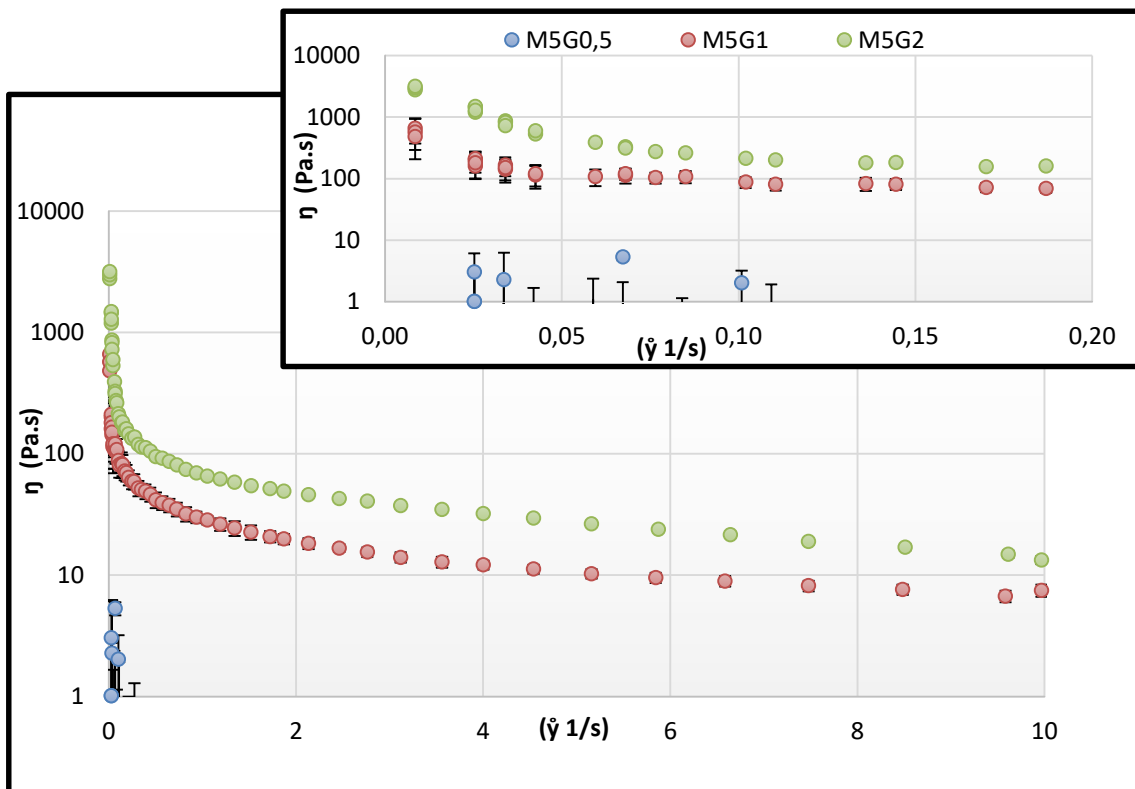
En las pruebas realizadas con gelatina (0,5, 1 y 2%), utilizando las mismas concentraciones de mermelada, se evidencia que la tendencia de la viscosidad es similar a la del caso anterior ya que la concentración del aditivo es directamente proporcional al aumento de la misma; como se muestra en las Gráficas 4-2 (a, b y c), a menor velocidad de cizalla la viscosidad se encuentra en su punto máximo y a medida que aumenta, esta disminuye y se estabiliza.

En las concentraciones del 0,5% de gelatina las muestras se presentaron totalmente líquidas, por lo que el valor de la viscosidad es muy cercano a 0 independientemente de la concentración de mermelada; en aquellas con concentración 1% se presentó una viscosidad máxima de aproximadamente 700 Pa.s con mermelada 5%, 100 Pa.s con 10 y 20% de mermelada; es decir que,

en este caso el aumento de concentración de mermelada con gelatina 1% hace que disminuya la viscosidad, en ciertos casos.

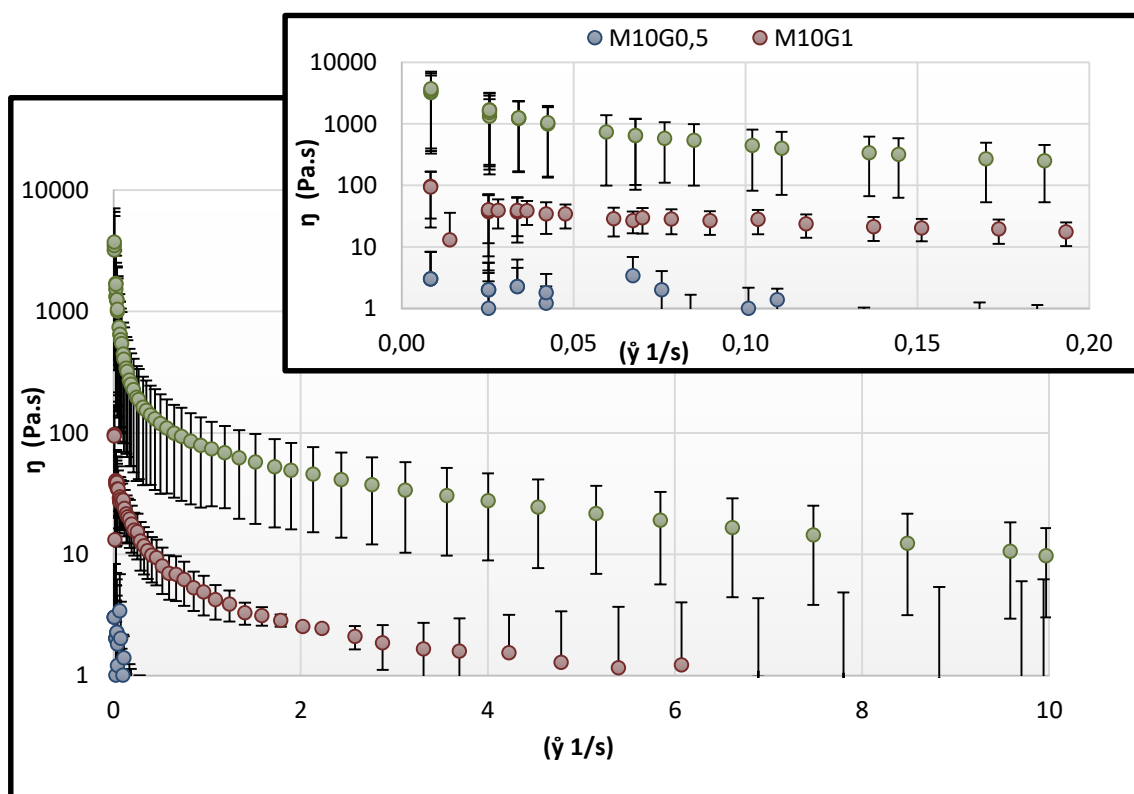
Utilizando concentración del 2% de gelatina se obtuvo un valor máximo de viscosidad cercano a 4000 Pa.s con la combinación al 10% de mermelada, lo cual indica que este porcentaje de mermelada es favorable en el incremento de esta variable, por otro lado en el caso de la mermelada al 5% se presenta un valor máximo de 3300 Pa.s y para 20% de mermelada un máximo de 1000 Pa.s. Esta tendencia cambia notablemente a medida que aumenta la velocidad de cizalla, presentándose una viscosidad máxima de 10 Pa.s para las distintas combinaciones a altas velocidades angulares.

a) Mermelada de albaricoque 5% con gelatina (0,5, 1 y 2%).



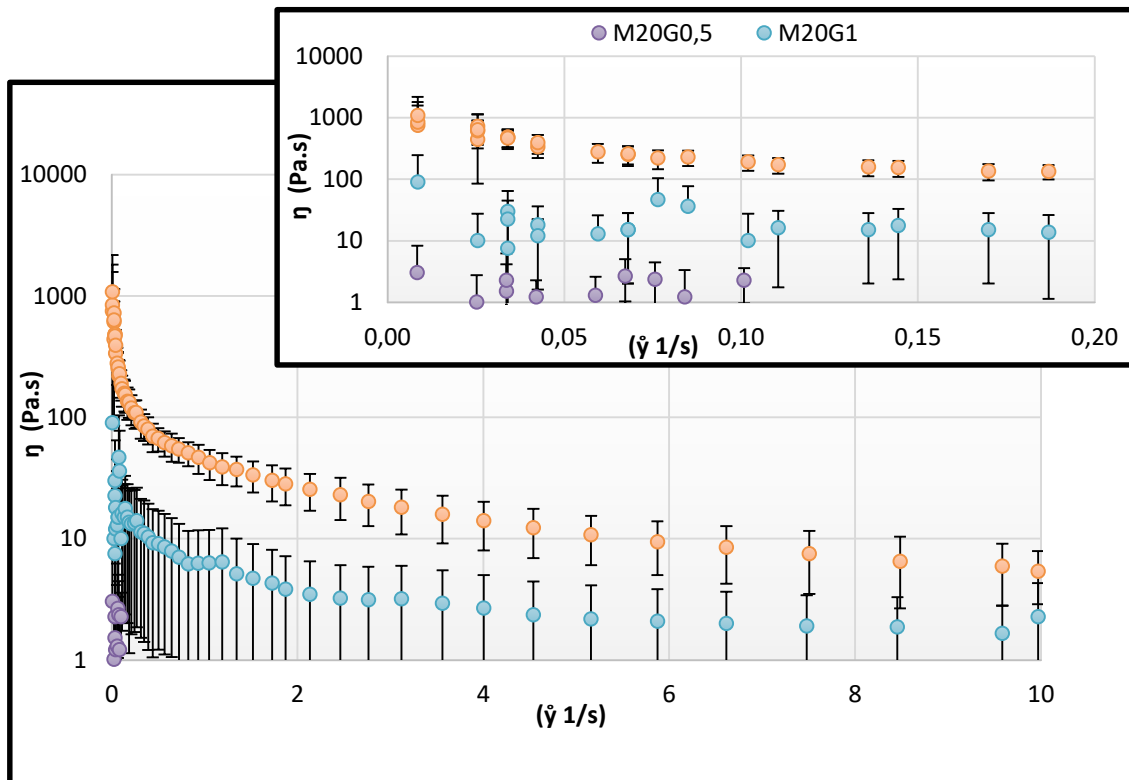
*M5G0,5 el error tiende a negativo, no aparece en la gráfica de valores de escala positiva.

b) Mermelada de albaricoque 10% con gelatina (0,5, 1 y 2%).



*M10G0,5 el error tiende a negativo, no aparece en la gráfica de valores de escala positiva.

c) Mermelada de albaricoque 20% con gelatina (0,5, 1 y 2%).



*M20G0,5 el error tiende a negativo, no aparece en la gráfica de valores de escala positiva.

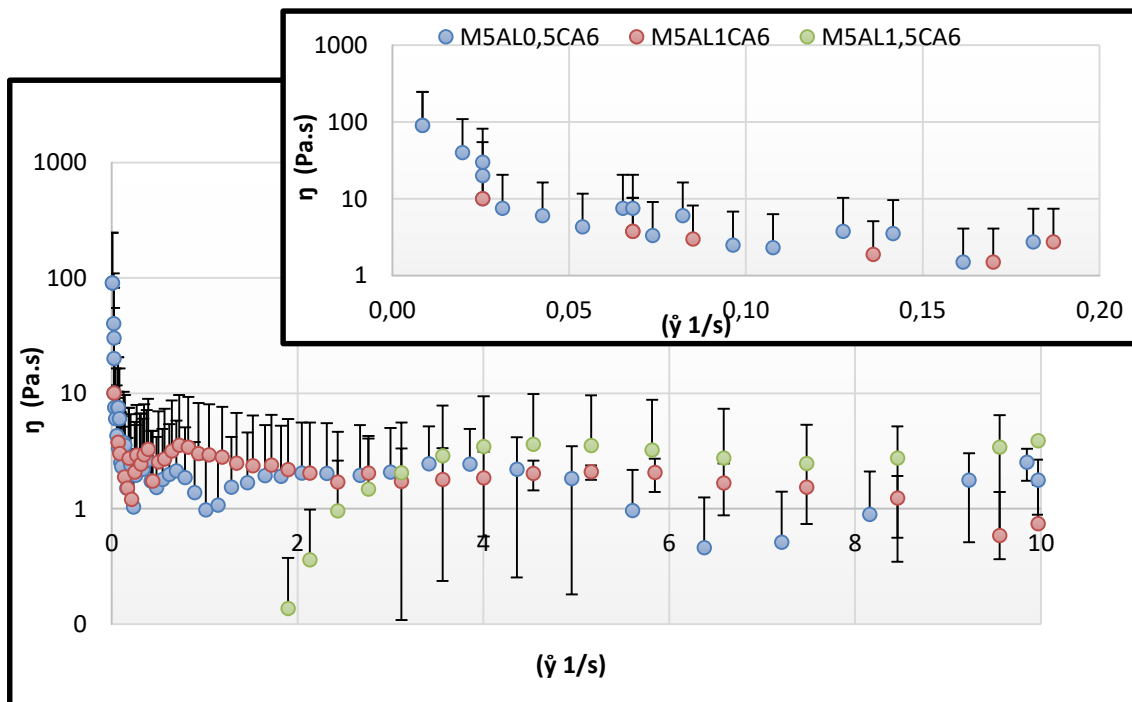
Gráfica 4-2 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 5% + gelatina (0,5, 1 y 2 %), b) mermelada 10% + gelatina (0,5, 1 y 2 %), y c) mermelada 20% + gelatina (0,5, 1 y 2 %).

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=3), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

Se puede observar que las muestras de la combinación de mermelada con alginato + calcio se comportan de una manera distinta comparada con los 2 aditivos anteriores, además se presenta una separación del excedente de líquido de la solución y en algunos de los casos también se ha separado la mermelada de fruta de esta interacción. Debido a que, en esta combinación de aditivos los geles formados no son reversibles ni a la rotura, ni al calentamiento; además producen una expulsión de agua, que fue retenida inicialmente por la reorganización interna de las moléculas (Cubero, et al., 2002).

En la Gráficas 4-3 (a, b y c), se puede observar que las muestras presentan un valor máximo de viscosidad de 300 Pa.s, el cual es el bajo si comparamos con los obtenidos anteriormente, en las otras combinaciones de aditivos, además en esta gráfica se puede evidenciar que el comportamiento de la viscosidad no tiene una tendencia totalmente marcada ya que cada muestra se comporta de manera distinta durante el incremento de la velocidad de cizalla aplicado.

a) Mermelada de albaricoque 5% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6%.

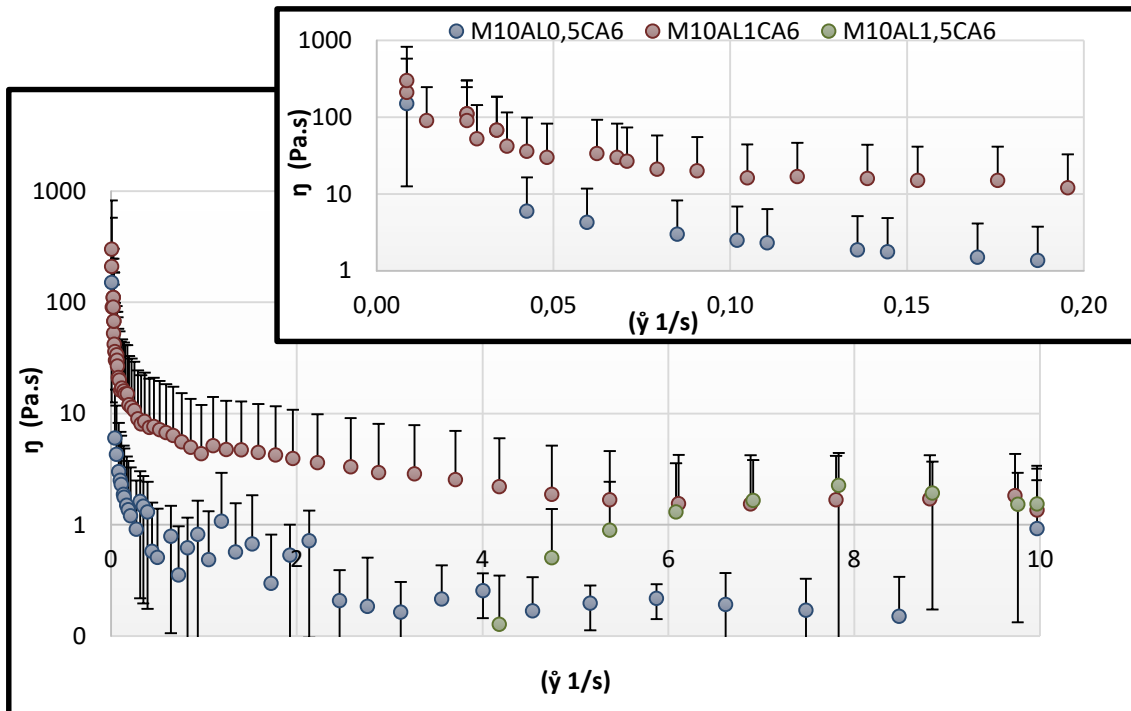


*M5AL1Ca6 el error tiende a negativo, no aparece en la gráfica de valores de escala positiva.

Las muestras de alginato 1,5% y calcio 6% combinadas con mermelada 5, 10 y 20% respectivamente, se presentan inicialmente con un comportamiento en el que aumenta la viscosidad en función del incremento de velocidad de cizalla, y finalmente esta viscosidad decrece. De la misma manera se comportan las combinaciones con mermelada (5, 10 y 20%) y alginato 1% + Calcio 6%, sin embargo la muestra con 10% de mermelada presenta una viscosidad máxima de 300 Pa.s y finalmente esta decrece cercana a 0; al igual que las de 5 y 20% de mermelada.

En las muestras que se ha utilizado una concentración de alginato 0,5% y calcio 6% se puede observar que las combinaciones con 5, 10 y 20% de mermelada tienen un pico máximo de 150 Pa.s.

b) Mermelada de albaricoque 10% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6%.

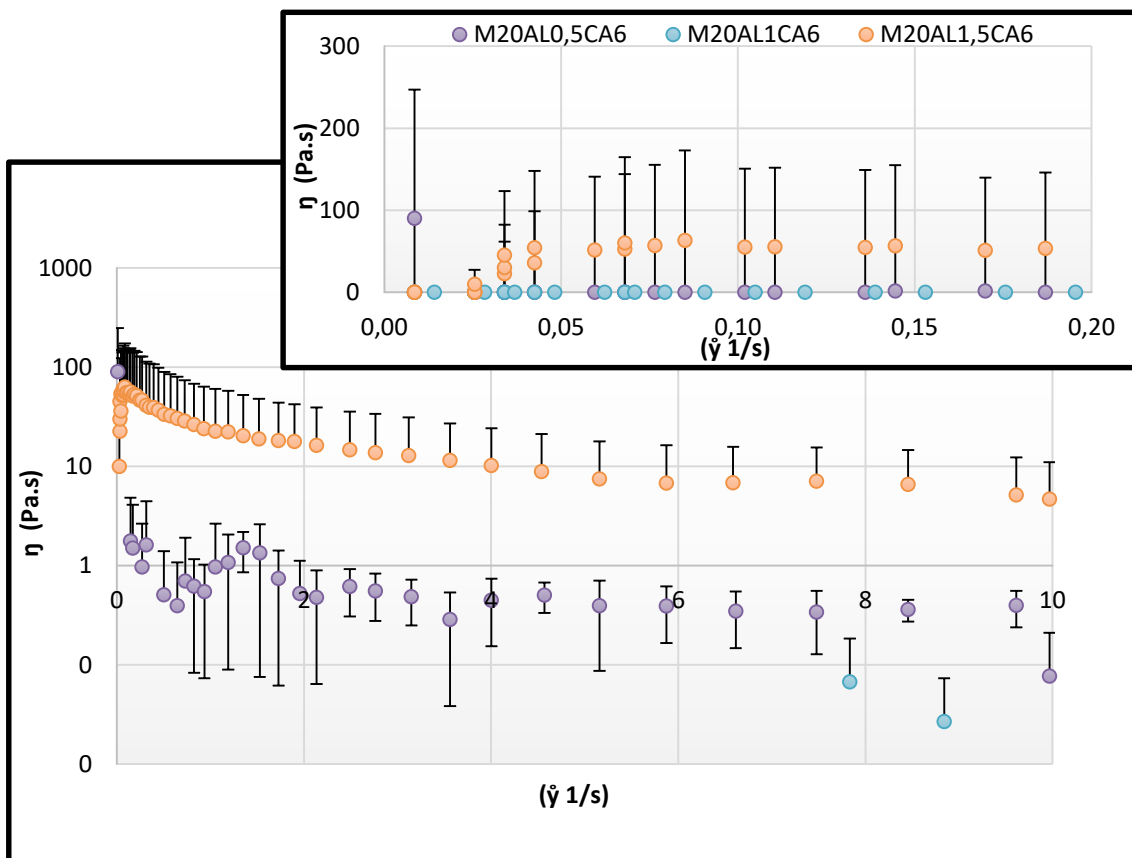


*M10AL1,5CA6 el error tiende a negativo, no aparece en la gráfica de valores de escala positiva.

En un estudio realizado por Dankar, et al., (2018), donde evaluaron el efecto de agar y alginato sobre las propiedades reológicas del puré comercial de patata, indicaron que estos aditivos actuaron como un agente creciente o decreciente sobre la viscosidad de acuerdo con su respectivo nivel de concentración utilizado (0,5-1 %). En el caso de los ensayos preliminares realizados en el presente estudio se observa que en el agar el comportamiento es similar al reportado, pero en las combinaciones con alginato y calcio se ve una tendencia heterogénea de la viscosidad de las muestras, ya que esta no presenta relación con la concentración de alginato de sodio utilizada, esto podría deberse a la interacción de estos aditivos junto con la pectina presente en la mermelada.

Además, según Lupo, (2010), al aumentar la velocidad de cizalla las moléculas comienzan a ubicarse en orden en la dirección al flujo, haciendo que la viscosidad aparente disminuya al aumentar la gradiente de velocidad, mostrando un comportamiento pseudoplástico.

c) Mermelada de albaricoque 20% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6%.



*M20Al1Ca6 Y M20Al10,5Ca6 el error tiende a negativo, no aparecen en la gráfica de valores de escala positiva.

Gráfica 4-3 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 5% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6%, b) mermelada 10% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6% y c) mermelada 20% con alginato de sodio (0,5, 1 y 1,5%) y lactato de calcio 6%

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=3), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

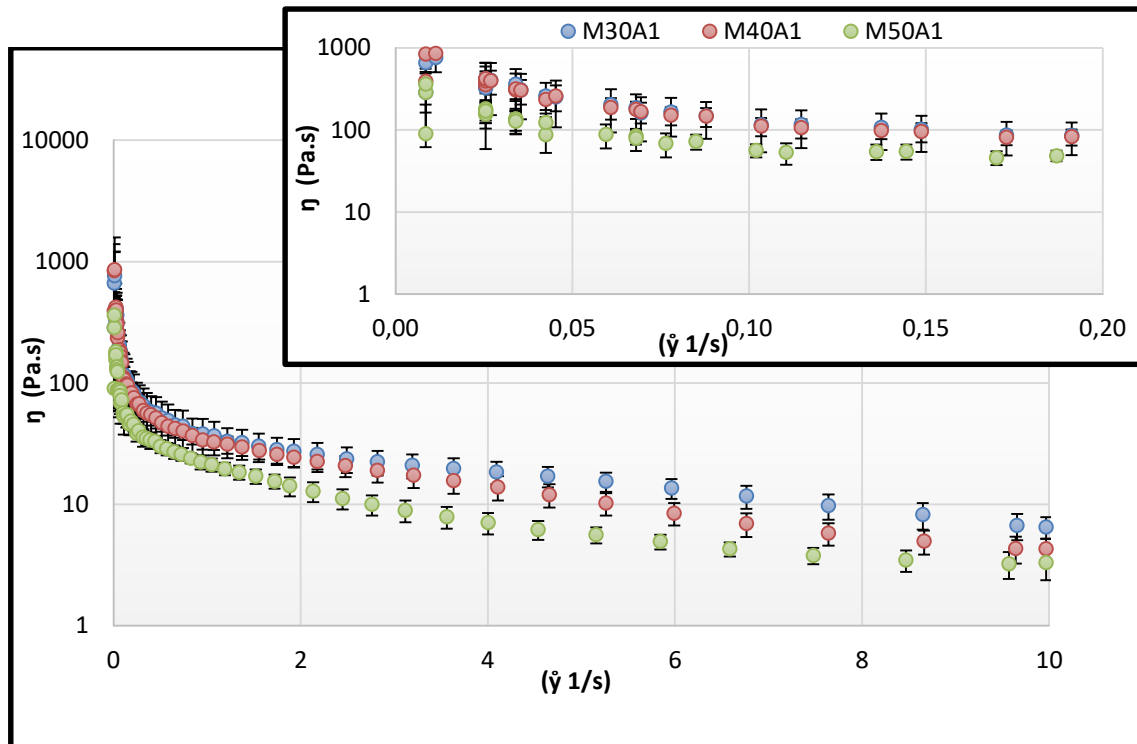
Ensayos intermedios

Continuando con los resultados obtenidos en ensayos iniciales, se ha tomado como partida para realizar nuevas formulaciones de muestras en las cuales se ha probado aumentar la concentración de mermelada al 30%, 40% y 50%, para mejorar así el sabor del producto que posteriormente será impreso. En esta etapa también se han variado las concentraciones de aditivos, con respecto a lo obtenido en resultados anteriores, principalmente se descartó la formulación de gelatina 0,5% ya que no solidificó la muestra en ninguna combinación con mermelada y se reformularon las concentraciones de este aditivo. En el presente estudio es importante conseguir una muestra de alimento que tenga buenas características de extrudabilidad y sea capaz de solidificar al momento de ser impresa en 3D.

En la segunda corrida de ensayos se utilizó una concentración de agar del 1%, obteniendo una tendencia de datos similar entre las distintas combinaciones de mermelada (30, 40 y 50%), en la que se observa que la viscosidad inicial va disminuyendo a medida que aumenta la velocidad de cizalla, como se puede evidenciar en las Gráficas 4-4 (a, b y c), al inicio en velocidad $0,01\text{ s}^{-1}$ se presenta una viscosidad de aproximadamente 850 Pa.s para mermelada 30% y 40%; pero esta disminuye en la formulación de mermelada 50%. Además, se observa claramente que no existen diferencias significativas entre las distintas concentraciones de mermelada, es decir, esta no influye notoriamente en la viscosidad utilizando esta combinación, durante a aplicación de pequeñas velocidades angulares.

Cubero, et al., (2002), nos indican que la viscosidad de una solución de agar se ve influenciada por el pH, la temperatura y la presencia de sales disueltas en el medio. Por este motivo se podría atribuir este comportamiento al pH similar que presentan las diferentes combinaciones de las muestras, entre 3,20 – 3,50.





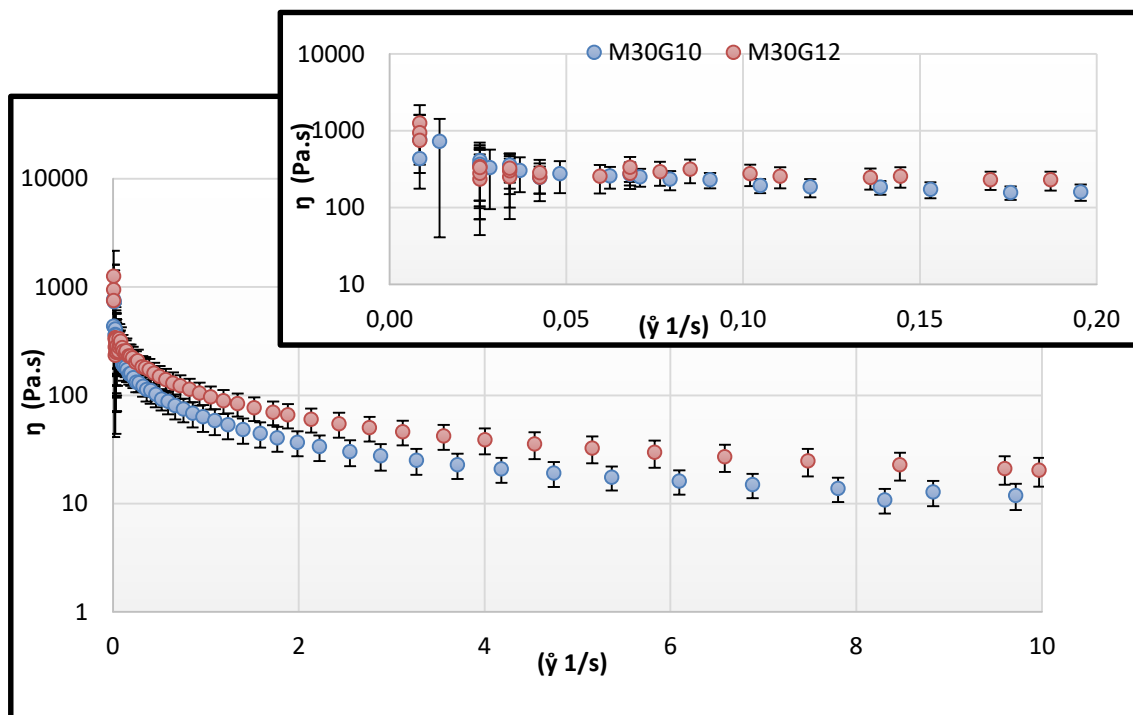
Gráfica 4-4 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada (30, 40 Y 50%) y agar 1%.

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

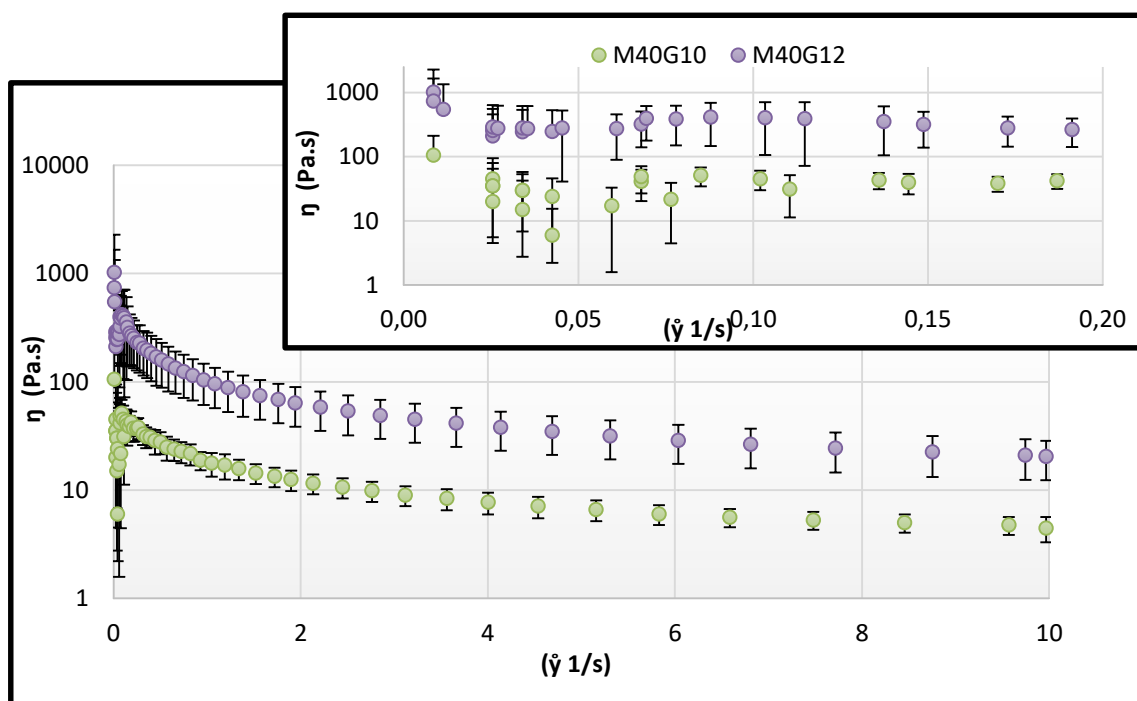
De acuerdo a la experiencia anterior usando gelatina de 300 bloom al 0,5, 1 y 1,5%; se ha aumentado la concentración a 10 y 12% de gelatina en polvo comestible de 180 bloom. Se obtuvieron los siguientes resultados como se ilustra en las Gráficas 4-5 (a, b y c), las muestras en las que se utilizó 10% de gelatina presentaron valores de viscosidad máxima de 800 Pa.s en la combinación con 30% de mermelada, en la cual se presentaron diferencias significativas entre la concentración de mermelada, en contraste con las muestras con 40 y 50% de mermelada que presentan valores de viscosidad máxima de 100 y 30 Pa.s aproximadamente y no tienen diferencias significativas con respecto a la concentración de mermelada.

Además, las muestras con 12% de gelatina presentan una viscosidad que no se ve influenciada por la concentración de mermelada, sin embargo, a pequeñas velocidades angulares presentan una viscosidad máxima de 1200, 1000 y 500 Pa.s para las combinaciones de 30, 40 y 50% de mermelada respectivamente.

a) Mermelada de albaricoque 30% con gelatina (10 y 12%).

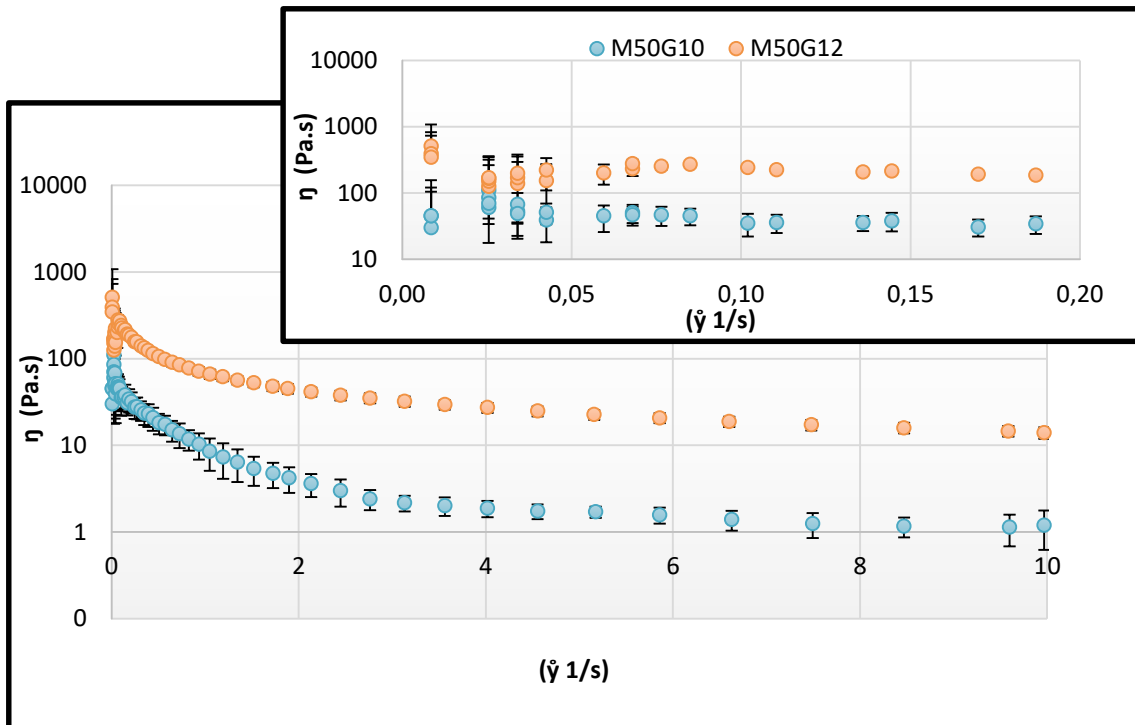


b) Mermelada de albaricoque 40% con gelatina (10 y 12%).



Comparando entre las mismas concentraciones de mermelada y distinta concentración de gelatina, se observan diferencias significativas entre muestras con mermelada 40 y 50%, es decir al variar cualquiera de los dos parámetros obtenemos una distinta viscosidad, en contraste con las muestras de mermelada 30% que no presenta diferencias significativas de viscosidad usando diferentes dosis de gelatina (10 y 12%).

c) Mermelada de albaricoque 50% con gelatina (10 y 12%).

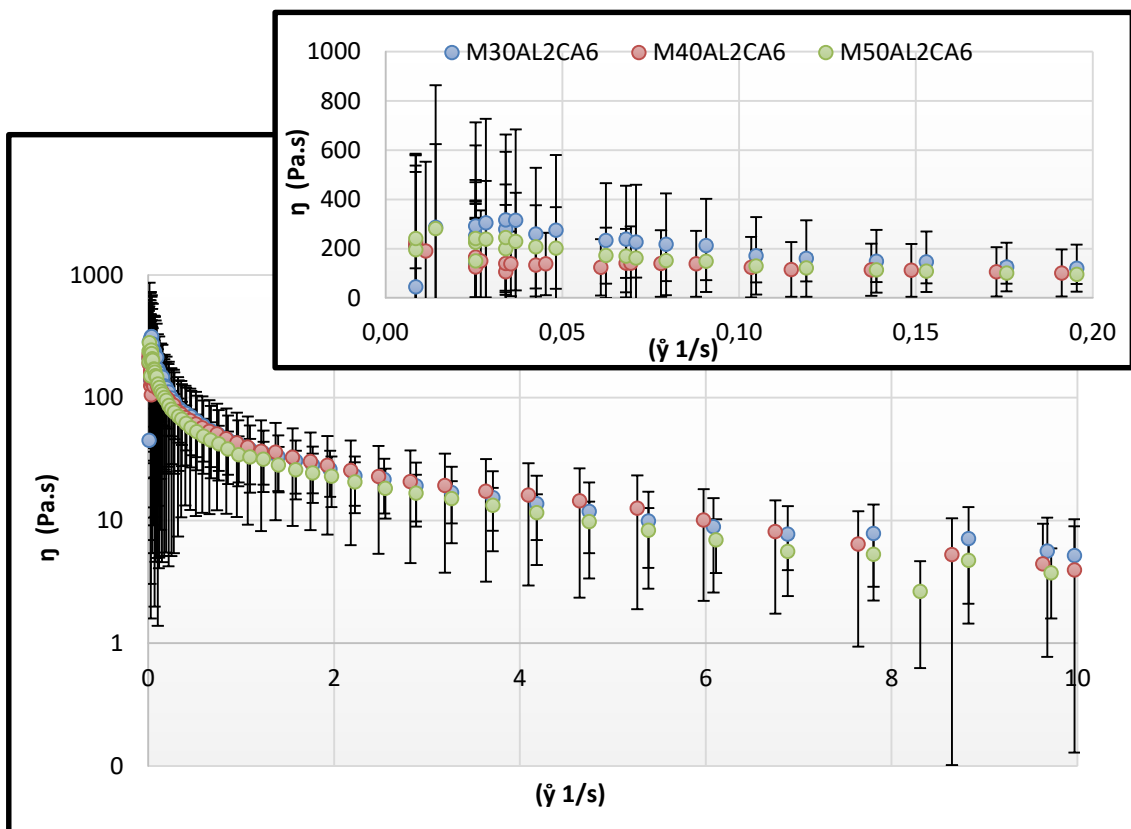


Gráfica 4-5 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de aditivos y mermelada: a) mermelada 30% + gelatina (10 y 12 %), b) mermelada 40% + gelatina (10 y 12 %), y c) mermelada 50% + gelatina (10 y 12 %).

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

Cubero, et al., (2002), indicaron que entre los factores condicionantes del proceso de gelificación de gelatina se encuentra el peso molecular, ya que mientras este sea mayor, existirá mayor viscosidad, por lo tanto, se incrementa la temperatura de fusión, el tiempo de gelificación y a su vez la fuerza del gel. Lo cual va relacionado con el aumento proporcional de la viscosidad de las muestras, de acuerdo al incremento de concentración de la gelatina, en los resultados obtenidos.

En el caso de las muestras de combinaciones con alginato + calcio (2 + 6%), se puede observar en la Gráfica 4-6 un comportamiento en las curvas de viscosidad, similar al de la gelatina, para todas las formulaciones con 30, 40 y 50% de mermelada no se presentaron diferencias significativas. La combinación de alginato con calcio y mermelada presentan una viscosidad máxima cercana a 300 Pa.s en todas las combinaciones de mermelada, es decir esta es menor con respecto a la obtenida en gelatina, sin embargo de igual manera decrecen hasta valores cercanos a 0 a altas velocidades angulares.

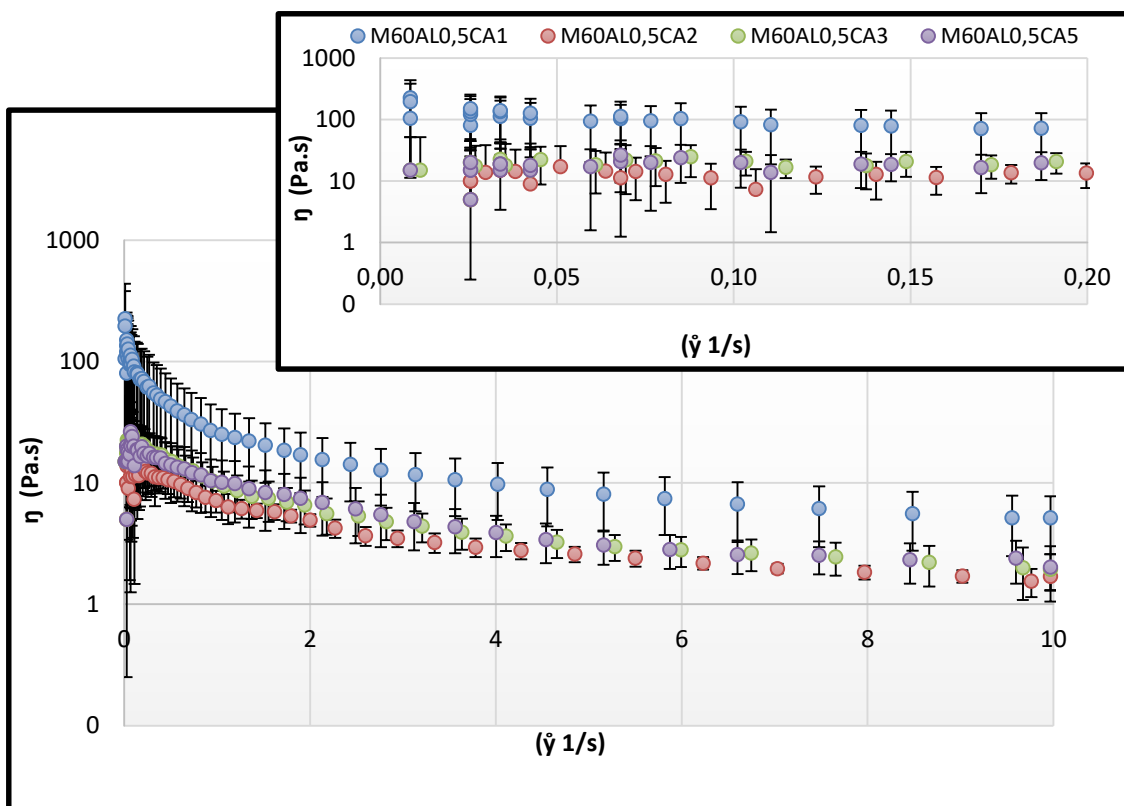


Gráfica 4-6 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada (30, 40 Y 50%) con alginato 2% + calcio 6%.

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

Se realizó una tercera corrida de ensayos utilizando 60% de mermelada y probando la interacción entre los aditivos alginato 0,5% y lactato de calcio (1, 2, 3 y 5%), combinando distintas concentraciones, como se evidencia a continuación en la Gráfica 4-7, no se presentan diferencias

significativas entre distintas combinaciones. Además la viscosidad máxima en la combinación con calcio 1% es de 200 Pa.s aproximadamente.



Gráfica 4-7 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada 60% con alginato 0,5% + calcio (1, 2, 3 y 5%).

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

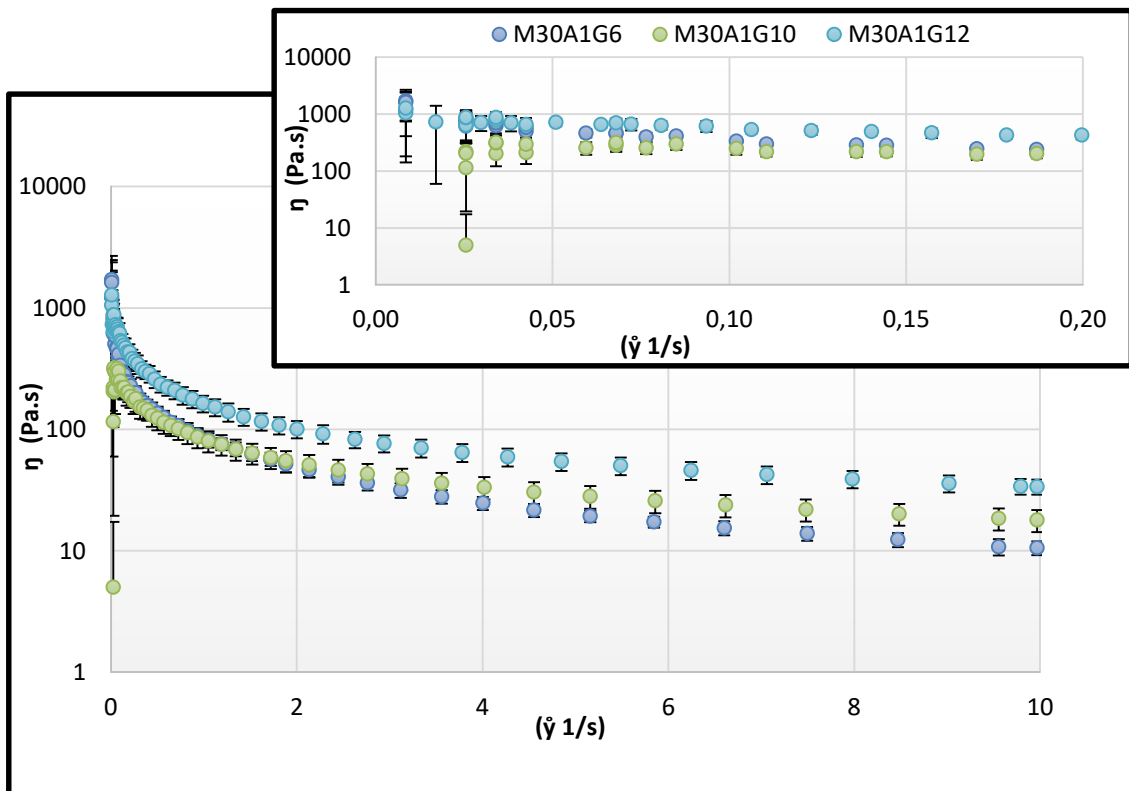
Tomando en cuenta los resultados obtenidos en las combinaciones de mermelada con alginato de sodio y calcio, en todas las concentraciones probadas no se ha obtenido viscosidad máxima sobre los 300 Pa.s, esto junto con la heterogeneidad de la formación del gel en las muestras, nos permite llegar a descartar estas combinaciones debido a que no se consideran útiles para la impresión 3D de alimentos, a diferencia del agar y gelatina.

Ensayos Finales

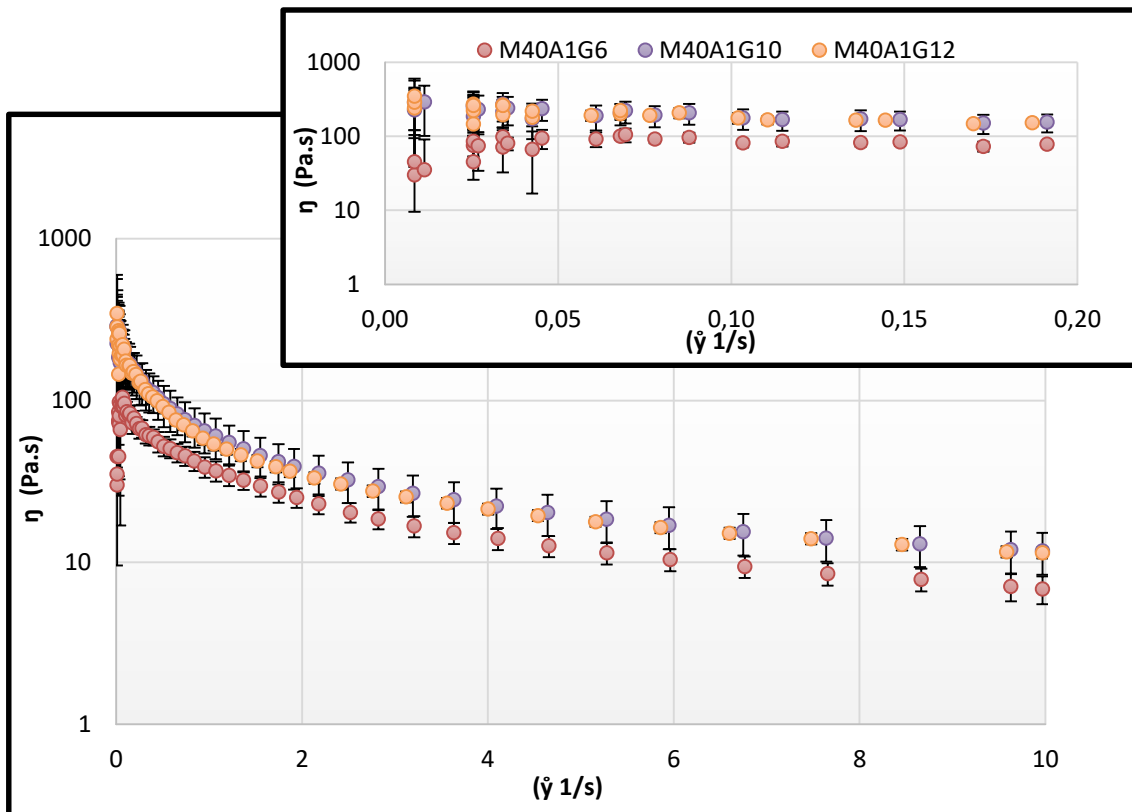
Finalmente se ha probado combinando entre los aditivos agar y gelatina, que fueron revisados por separado, presentando buenas características reológicas, sin embargo, no permitieron una buena extrusión, por lo cual, para mejorar la interacción del gel y que presente características adecuadas, se prueba combinando estos hidrocoloides junto con mermelada, para conseguir características que permitan impresión 3D de alimentos con base de fruta.

Se probaron concentraciones de mermelada del 30 y 40%, manteniendo 1% de agar y gelatina entre el 10 y 12%; obteniéndose que al inicio presentan valores máximos de viscosidad entre 300 y 1800 Pa.s; con el aumento de velocidad de corte todas las combinaciones presentan la misma tendencia de valores cercanos a 0 Pa.s a una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} , como se ilustra en las Gráficas 4-8 (a, b y c), sin embargo, al final de la curva la muestra con 30% de mermelada, 1% de agar y 12% de gelatina presenta una viscosidad de 30 Pa.s, la cual es la más alta comparada con todos los ensayos realizados previamente.

a) Mermelada de albaricoque 30% con agar 1% y gelatina (6, 10 y 12%).



b) Mermelada de albaricoque 40% con agar 1% y gelatina (6, 10 y 12%).



Gráfica 4-8 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones. a) Mermelada de albaricoque 30% con agar 1% y gelatina (6, 10 y 12%) y b) Mermelada de albaricoque 40% con agar 1% y gelatina (6, 10 y 12%).

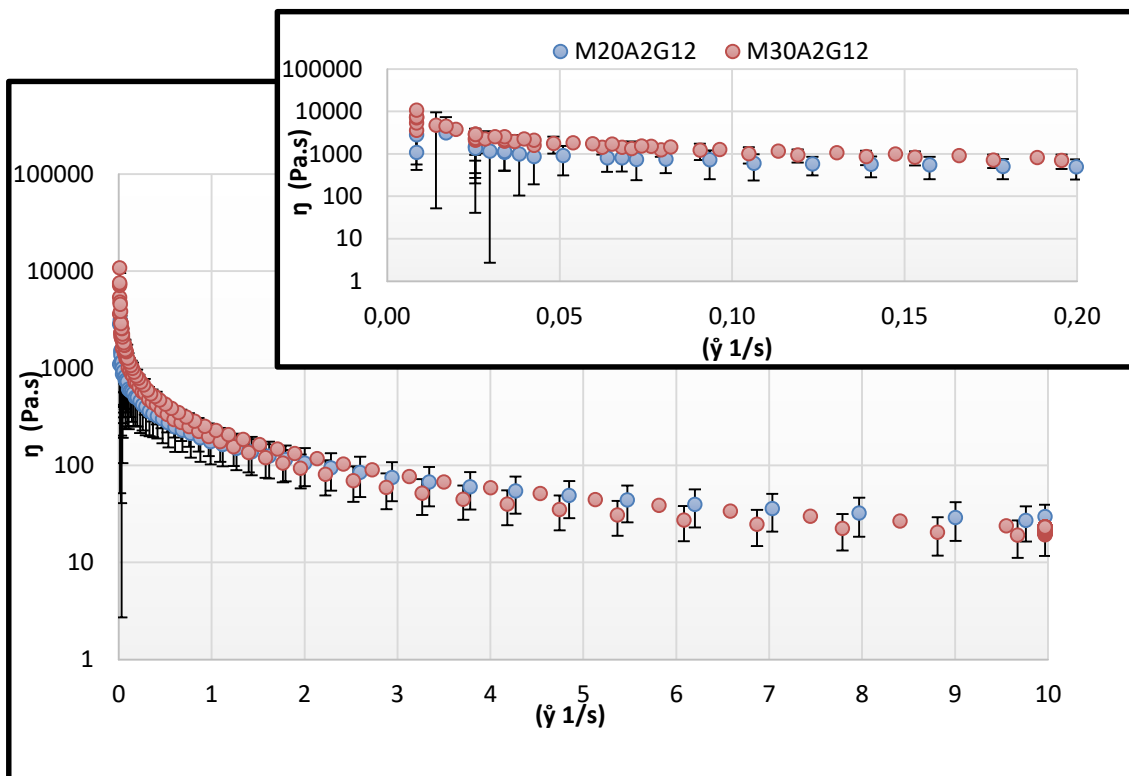
Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.

Se observa también que no existen diferencias significativas de la viscosidad sobre todo a pequeñas velocidades angulares entre las combinaciones de 30 y 40% de mermelada, utilizando los mismos aditivos, a excepción de la muestra con mermelada 30%, agar 1% y gelatina 12%, la cual se mantiene con una tendencia diferente a lo largo de la curva. Además, esta última es la combinación que presentó las características más favorables durante la impresión 3D, por lo cual se realiza una preselección y posterior adaptación a las características finales deseadas.

Partiendo de la mejor combinación obtenida previamente usando mermelada 30%, agar 1% y gelatina 12% se realizan nuevas formulaciones con agar 2% para mejorar la capacidad de

gelificación. Como se muestra en la Gráfica 4-9 las pruebas realizadas con mermelada 20 y 30% presentan un comportamiento similar y no existen diferencias significativas. Incluso en el primer tramo de velocidad tienen una máxima viscosidad de hasta aproximadamente 6000 Pa.s y con el aumento de la velocidad de cizalla esta disminuye hasta los 20 y 30 Pa.s para las muestras de (30 y 20%) de mermelada respectivamente.

Este comportamiento obtenido por la combinación de agar y gelatina se ve respaldado por los resultados obtenidos por Cohen et al., (2009), en un ensayo combinando diferentes hidrocoloides goma xantana y gelatina, en diferentes concentraciones y junto con aditivos aromatizantes; indicaron que cuanto mayor es la concentración de xantana y gelatina, más firmes y más granulares se vuelven los geles. Lo cual de igual manera se ve reflejado en las características finales de las figuras impresas en 3D.



Gráfica 4-9 Efectos de la viscosidad resultante de las distintas combinaciones de mermelada (20 y 30%) con agar 2% + gelatina 12%.

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan barras de error por cada muestra de acuerdo a su desviación estándar.



4.2. Límite Elástico

El límite elástico o conocido también como “yield stress”, es aquel donde el fluido presenta la mayor resistencia al esfuerzo aplicado y el material se comporta completamente elástico, y a partir de este punto se rompen las interacciones moleculares y desde aquí se determina dónde empieza a fluir la muestra, debido a que la estructura interna se rompe y fluye.

Para la determinación de este parámetro se ha utilizado el método de la rampa de estrés, que es la técnica más utilizada para analizar las propiedades reológicas de los alimentos (Sun & Gunasekaran, 2009). De igual manera se han registrado los resultados para los ensayos iniciales como se muestra en la Tabla 4-1, presentándose que, en las muestras de Alginato + Calcio, los valores son muy dispersos, esto podría deberse a que las muestras son heterogéneas, ya que la formación del gel no es uniforme, al contrario, se produce separación entre el agua y la fruta. En las soluciones de alginato y calcio se observa un comportamiento pseudoplástico en el que disminuye la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de cizalla (Cortés, et al., 2016). En un estudio realizado por Dankar, et al., (2018), obtuvieron que en la combinación de alginato y puré de patata comercial, estabilizaron más el puré de patata, aumentando su límite elástico.

En el caso de las mezclas con agar se evidencia que el límite elástico es mayor para las muestras que contienen mayor concentración de agar, sin embargo, este varía de acuerdo a la concentración de la mermelada. De igual manera la gelatina presenta un comportamiento similar de aumento de límite elástico en función de la concentración, pero cabe notar que hay variaciones que no mantienen una misma tendencia, en el caso de las distintas combinaciones con mermelada (5, 10 y 20%). El valor de límite elástico más alto encontrado en este primer ensayo fue de 51,45 Pa para la muestra de mermelada 10% y gelatina 2%.

La presencia de errores muy elevados es observada principalmente en muestras heterogéneas, es decir, todas las combinaciones con alginato, de igual manera en aquellas que no hubo formación de gel (combinaciones con gelatina 0,5%). Lo cual se atribuye a la presentación de resultados dispersos durante las mediciones reológicas realizadas a las réplicas de una misma muestra.

En los ensayos intermedios realizados en la segunda corrida se evidencia un comportamiento similar entre las distintas combinaciones, ya que mantienen valores bajos de límite elástico entre 7

y 50 Pa, estos se ven muy influenciados por el aumento de concentración de agar y mermelada, lo cual mantiene un comportamiento inversamente proporcional, con tendencia a disminuir el valor del punto de inflexión.

Tabla 4-1 Resumen de datos de límite elásticos de ensayos realizados.

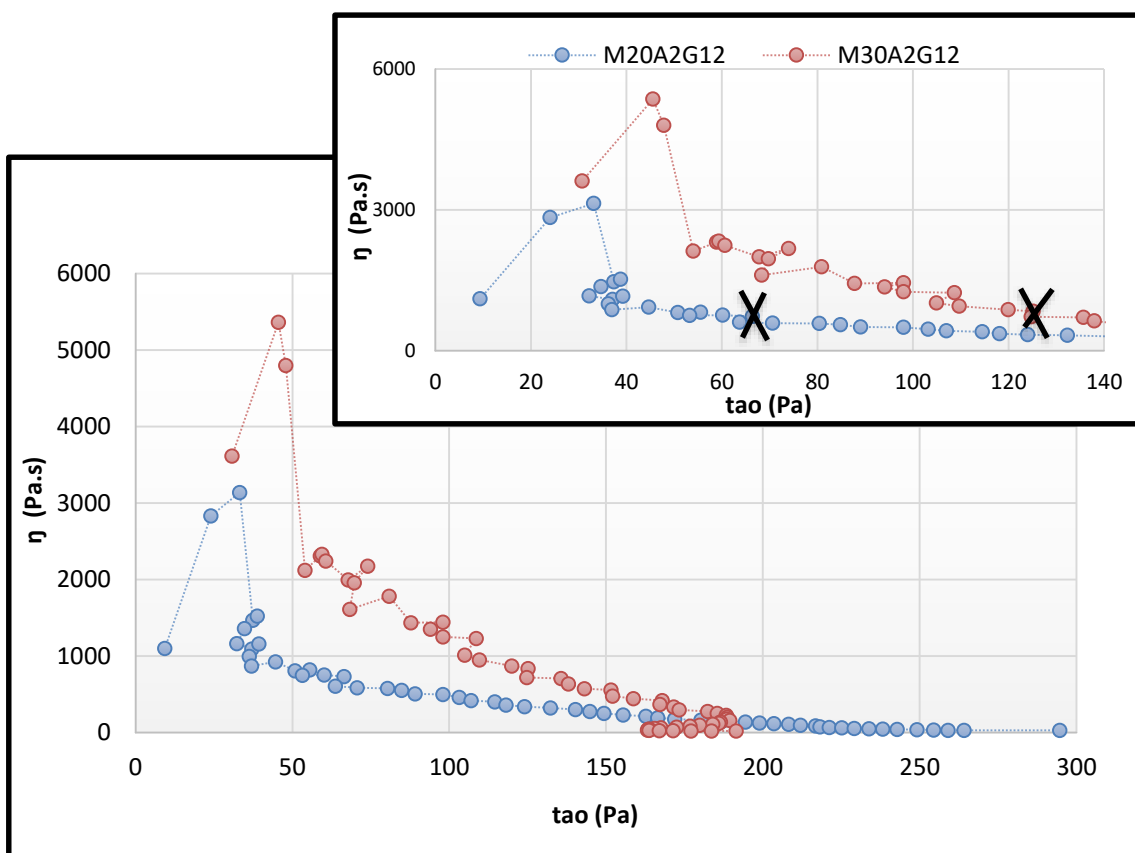
Corrida		Muestra	Límite elástico (Pa)	Muestra	Límite elástico (Pa)	Muestra	Límite elástico (Pa)
ENSAYOS INICIALES	1	M5A0,5	11,01 ± 1,01	M10A0,5	11,52 ± 0,54	M20A0,5	4,10 ± 0,36
		M5A1	17,66 ± 0	M10A1	17,15 ± 0,65	M20A1	14,85 ± 2,35
		M5G0,5	0,44 ± 0,08	M10G0,5	0,23 ± 0,09	M20G0,5	0,26 ± 0,08
		M5G1	8,96 ± 0,79	M10G1	5,40 ± 0,62	M20G1	7,42 ± 2,63
		M5G2	39,68 ± 5,90	M10G2	51,45 ± 16,24	M20G2	33,54 ± 3,01
		M5AI0,5Ca6	2,20 ± 1,45	M10AI0,5Ca6	1,54 ± 0,54	M20AI0,5Ca6	2,30 ± 0,31
		M5AI1Ca6	5,38 ± 2,06	M10AI1Ca6	4,61 ± 3,26	M20AI1Ca6	0,51 ± 0,36
		M5AI1,5Ca6	18,43 ± 8,83	M10AI1,5Ca6	16,63 ± 6,09	M20AI1,5Ca6	27,39 ± 17,50
ENSAYOS INTERMEDIOS	2	M30A1	14,98 ± 2,59	M40A1	14,08 ± 1,08	M50A1	9,47 ± 0,55
		M30G10	33,41 ± 2,58	M40G10	17,54 ± 1,36	M50G10	6,78 ± 0,75
		M30G12	28,42 ± 3,54	M40G12	48,90 ± 3,98	M50G12	38,53 ± 1,11
		M30AI2Ca6	21,76 ± 6,80	M40AI2Ca6	13,44 ± 5,20	M50AI2Ca6	13,57 ± 2,77
	3	M60AI0,5Ca1	16,51 ± 5,47	M60AI0,5Ca2	9,47 ± 0,51	M60AI0,5Ca3	7,68 ± 1,03
		M60AI0,5Ca5	15,49 ± 2,50				
ENSAYOS FINALES	4	M30A1G6	33,41 ± 2,19	M30A1G10	56,19 ± 4,18	M30A1G12	87,30 ± 5,71
		M40A1G6	19,71 ± 1,04	M40A1G10	38,53 ± 4,32	M40A1G12	35,20 ± 1,31
	5	M20A2G12	66,43 ± 5,75	M30A2G12	124,80 ± 16,43		

Nota: Límite Elástico, dato obtenido a partir del punto de inflexión de las curvas elaboradas con el promedio y error de resultados obtenidos del programa Rheowin por cada réplica (n=6).



En los ensayos finales, podemos evidenciar que la tendencia es un tanto variable para algunas combinaciones entre agar y mermelada, sin embargo, para la muestra de mermelada 30%, agar 1% y gelatina 12, se presenta el valor más alto reportado en la cuarta corrida 87,30 Pa.

De acuerdo a la metodología seguida se tomó esta muestra como referencia para realizar una mejor formulación adecuada a la impresión 3D, obteniendo así variaciones de muestras con 2% de agar, 12% de gelatina y 20%, 30% de mermelada de albaricoque, obteniendo en estas combinaciones los valores de límite elástico más altos reportados en el presente estudio, aproximadamente 65 y 125 Pa, para mermelada 20 y 30% respectivamente. Como se muestra en la Gráfica 4-10.



Gráfica 4-10 Curva de límite elástico, representación del punto de inflexión. Muestras de mermelada 20 y 30% con Agar 2% y Gelatina 12%.

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6), se observan X que indican el punto de inflexión de cada muestra.

En un estudio realizado por Liu et al. (2018) se evaluó las propiedades reológicas del puré de patata combinado con almidón de patata con el fin de evaluar su comportamiento durante la impresión 3D e indicaron que se obtuvo una mejor imprimabilidad combinando 2% de almidón de patata con puré de patata, presentando un límite elástico de 312,16 Pa. Al probar una formulación similar, pero al aumentar el almidón de patata al 4% se obtuvo 370.33 Pa pero impidió la extrudabilidad debido a su alta viscosidad.

Del mismo modo Dankar, et al. (2018), evaluaron el efecto agar, alginato, glicerol y lecitina sobre las propiedades reológicas del puré comercial de patata, todas las muestras mostraron un comportamiento pseudoplástico no newtoniano, el cual es beneficioso para ser extruido a través de una boquilla.

Es así que de acuerdo a la experiencia obtenida en la impresión 3D cabe indicar que la mejor muestra evaluada en el presente proyecto fue la que contiene mermelada 20%, agar 2% y gelatina 12%, con un límite elástico de 65 Pa, indicando así que este factor no está directamente relacionado con el comportamiento del alimento durante la impresión.

4.3. Tixotropía

Los resultados del área tixotrópica calculada para las diferentes combinaciones de mermelada y aditivos, se pueden evidenciar en la tabla 4-2, que resume todas las etapas de los ensayos realizados en el presente proyecto.

Se observan errores muy elevados en los valores del área tixotrópica, sin embargo, esto es indistinto del tipo de muestra, lo cual podría atribuirse a la variabilidad de las muestras tomadas para el ensayo y el propio error experimental, sin embargo los resultados de los promedios obtenidos de 3 repeticiones y 2 réplicas, muestran coherencia con las muestras analizadas lo cual nos permite conocer el comportamiento y la tendencia de cada una de las combinaciones, independientemente de sus valores absolutos.

En los ensayos iniciales se puede evidenciar claramente una tendencia mayoritaria hacia un área tixotrópica creciente, a medida que aumenta la concentración del aditivo; además de que en ciertas combinaciones influye fuertemente la concentración de mermelada como es el caso de la gelatina y el alginato; al contrario del agar en donde a una concentración de 1% se presentan similitudes en



las áreas obtenidas para las diferentes combinaciones con mermelada (5, 10 y 20%). Sin embargo, en esta etapa de ensayos, también se han presentado muestras con características de fluidos newtonianos ya que estas no poseen tixotropía (área= 0 Pa/s).

Tabla 4-2 Resumen de resultados de área tixotrópica en las distintas combinaciones.

Corrida	Muestra	Área (Pa/s)	Muestra	Área (Pa/s)	Muestra	Área (Pa/s)
1	M5A0,5	46,14 ± 0,58	M10A0,5	0	M20A0,5	0
	M5A1	241,90 ± 15,59	M10A1	231,87 ± 27,50	M20A1	230,67 ± 37,92
	M5G0,5	0	M10G0,5	0	M20G0,5	0
	M5G1	109,07 ± 7,94	M10G1	18,11 ± 2,61	M20G1	46,66 ± 9,21
	M5G2	663,40 ± 114,12	M10G2	766,70 ± 32,58	M20G2	143,70 ± 14,62
	M5Al0,5Ca6	28,72 ± 11,36	M10Al0,5Ca6	6,35 ± 2,29	M20Al0,5Ca6	10,51 ± 3,09
	M5Al1Ca6	42,83 ± 28,75	M10Al1Ca6	41,62 ± 35,62	M20Al1Ca6	0
	M5Al1,5Ca6	262,81 ± 151,74	M10Al1,5Ca6	45,61 ± 22,36	M20Al1,5Ca6	0
2	M30A1	172,50 ± 15,73	M40A1	47,05 ± 17,37	M50A1	18,73 ± 9,63
	M30G10	271,20 ± 38,89	M40G10	99,64 ± 11,82	M50G10	17,18 ± 4,25
	M30G12	17,18 ± 4,25	M40G12	543,00 ± 85,39	M50G12	408 ± 22,88
	M30Al2Ca6	152,92 ± 36,61	M40Al2Ca6	282,32 ± 154,10	M50Al2Ca6	86,56 ± 27,11
	M60Al0,5Ca1	134,70 ± 28,60	M60Al0,5Ca2	41,54 ± 3,48	M60Al0,5Ca3	54,66 ± 7,54
	M60Al0,5Ca5	46,03 ± 14,53				
4	M30A1G6	254,47 ± 25,52	M30A1G10	561,98 ± 66,74	M30A1G12	625,57 ± 42,42
	M40A1G6	114,53 ± 8,34	M40A1G10	210,75 ± 24,81	M40A1G12	192,58 ± 18,65
	M20A2G12	166,08 ± 98,49	M30A2G12	306,95 ± 72,87		

Nota: Área Tixotrópica, promedio y error calculado a partir de los datos obtenidos del programa Rheowin por cada réplica (n=6). Los valores representados con 0 corresponden a valores negativos, los cuales indican que no existe área tixotrópica porque las muestras son líquidas.

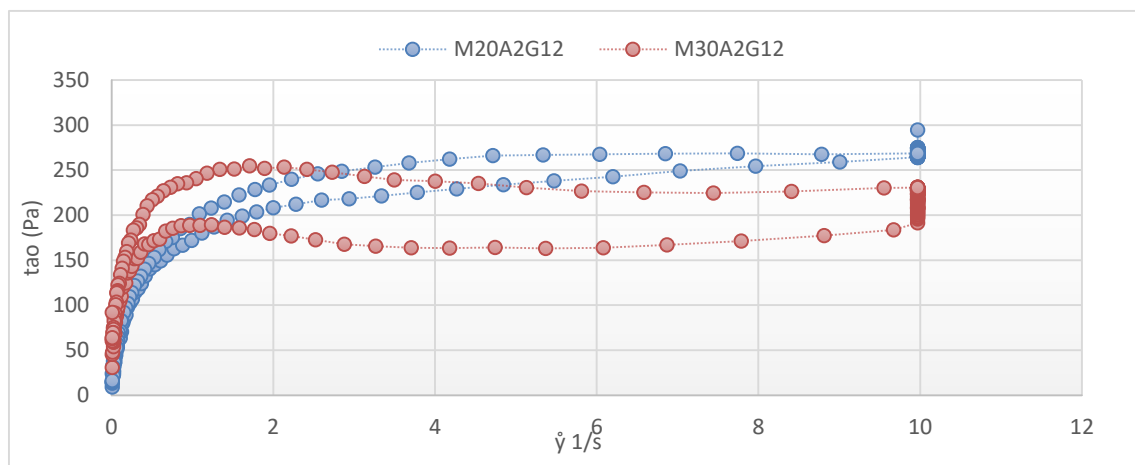
El área tixotrópica obtenida en los ensayos intermedios nos muestra una tendencia más marcada en la influencia de la concentración de los aditivos, ya que a medida que se incrementa el aditivo,

aumenta el área, sin embargo, esta decrece al combinar con la mermelada (20, 30 y 40%). Este comportamiento se observa similar para todas las combinaciones a excepción de gelatina 2%, en donde el comportamiento es totalmente inverso, se ve un incremento del área en función del aumento de concentración de mermelada

En el caso de la tercera corrida realizada con 60% de mermelada y combinando alginato 0,5% con distintas concentraciones de calcio (1, 2, 3 y 5%), se obtuvo un valor alto de área tixotrópica de 135 Pa/s para la combinación con 1% de calcio, pero en concentraciones más altas se mantuvo el valor alrededor de 50 Pa/s en las distintas combinaciones.

En la cuarta corrida se realizan combinaciones entre aditivos (agar y gelatina) usando las menores concentraciones de mermelada 30 y 40% obteniéndose así incrementos muy representativos de las áreas tixotrópicas, en las que se observa también una tendencia de incremento proporcional con el aumento del aditivo, siendo el mejor resultado el obtenido en la combinación de 30% de mermelada con Agar1% y Gelatina 12% con un área de 600 Pa/s.

Finalmente, en la última corrida se probaron los aditivos agar (2%) y gelatina (12%), combinando con mermelada 20 y 30%, es así que en este caso el comportamiento es distinto entre las 2 muestras y a mayor porcentaje de mermelada 30% presenta un área con aproximadamente el doble de magnitud a diferencia del 20% de mermelada con la misma combinación de aditivos, como se ilustra en la Gráfica 4-11.



Gráfica 4-11 Área tixotrópica de muestras de mermelada 20 y 30% con Agar 2% y Gelatina 12%.

Nota: las curvas se han obtenido a partir del promedio de las réplicas de cada muestra analizada (n=6).



Cabe indicar que sobre una cierta concentración el agar, la muestra no recupera su forma, después de retirar el esfuerzo de corte, debido a que a altas concentraciones del aditivo se forma un gel más fuerte y pierde sus características elásticas y viscosas por lo cual es incapaz de recuperar su viscosidad inicial (Riba, 2018).

4.4. Pruebas de extrusión manual.

Como punto de partida previo al uso de la impresora 3D de alimentos, se realizó pruebas de extrusión manual para determinar el comportamiento del fluido, las temperaturas más adecuadas y el tiempo de solidificación de las muestras.

Se realizó las pruebas a partir de los ensayos intermedios, en los cuales se presentaron muestras que no fluían a través de la jeringa extrusora, como es el caso de las combinaciones de alginato de sodio y lactato de calcio, debido a que éstas se presentaron demasiado sólidas y no permitían volver a fundir para formar un fluido y nuevamente solidificar después de la deposición en la cama.

Para la realización de estas pruebas se tomó la temperatura de las muestras antes de colocarlas la jeringa extrusora, con la finalidad de tener una referencia de la temperatura inicial y el comportamiento del gel.

Como se puede evidenciar en la tabla 4-3, en los primeros ensayos de impresión se determinó que las muestras de gelatina no eran favorables, ya que no solidificaron a temperatura ambiente, y al momento de colocar las muestras en la jeringa se mantenían constantemente fluyendo, por lo cual no se permitían dar forma durante la impresión. Se probó también colocar la muestra previamente enfriada en nevera, sin embargo, esta empezó a formar coágulos que no permitieron ligar las capas depositadas durante la impresión, adicional a esto, los coágulos provocaron atascos en la salida del fluido durante la impresión.

Las muestras de mermelada y agar, permiten dar forma al gel controlando la temperatura de la muestra, alrededor de 30 y 33°C, se pueden formar hasta 4 capas manteniendo la forma; es así que mediante estas pruebas se determina que las mejores muestras para probar la impresión 3D de alimentos son las que contienen mermelada 30% y 40%, combinadas con Agar 1%.

Tabla 4-3 Resultados de extrusión manual realizadas a los ensayos intermedios de muestras de mermelada con Agar 1% o Gelatina 10 y 12%.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo en solidificar en cama (min)	Comportamiento del Flujo	Formación de Figuras 3D
M30A1	35	3	Fluye fácilmente y de forma uniforme	Mantiene la forma y se sostienen hasta 4 capas ligan bien.
	33	3	Fluye fácilmente y de forma uniforme	Mantiene la forma y se sostienen hasta 4 capas ligan bien.
	31	2	Fluye fácilmente y de forma uniforme	Mantiene una mejor forma y se sostienen hasta 4 capas ligan bien, 5 capas se desmonta por el peso.
M40A1	31	2	Fluye fácilmente y uniforme	No conserva la forma en cama
	30	1	Fluye fácilmente y de forma uniforme	Mantiene la forma y se sostienen hasta 4 capas ligan bien.
	28	1	No fluye de forma uniforme	Se da forma, muchos grumos no permiten que se ligan las capas
M50A1	31	2	Muy fluido/sin presión	No permite dar forma, grumos
	30	1	Dificultad para fluir	Se da forma, pero los grumos no permiten que se ligan las capas
	28	1	No fluye uniforme	No permite ligar entre capas
M30G10	30	-	Fluye, Muy líquida	No permite dar forma
	28	-	Fluye, Muy líquida	No permite dar forma
	25	10*	Fluye con facilidad, más viscosa	Permite dar forma, se pierde la forma en la cama, no coagula
M40G12	30	-	Fluye, Muy líquida	No permite dar forma
	28	-	Fluye, Muy líquida	No permite dar forma
	25	10*	Fluye con facilidad, más viscosa	Permite dar forma, se pierde la forma en la cama
M50G10	30	-	Fluye, Muy líquida	No permite dar forma
	28	-	Fluye, Muy líquida	No permite dar forma
	25	10*	Fluye con facilidad, más viscosa	Permite dar forma, se pierde la forma en la cama, no coagula

*Muestras solidifican en refrigeración a $4\pm 1^{\circ}\text{C}$.

- Muestras no solidifican, se mantienen líquidas



4.5. Pruebas de impresión 3D de alimentos

En las pruebas realizadas en impresora de alimentos se obtiene que las muestras preparadas a 30°C presentan una diferenciación muy marcada entre la formulación con 30% y 40% de mermelada, como se ilustra en la Figura 4-1.

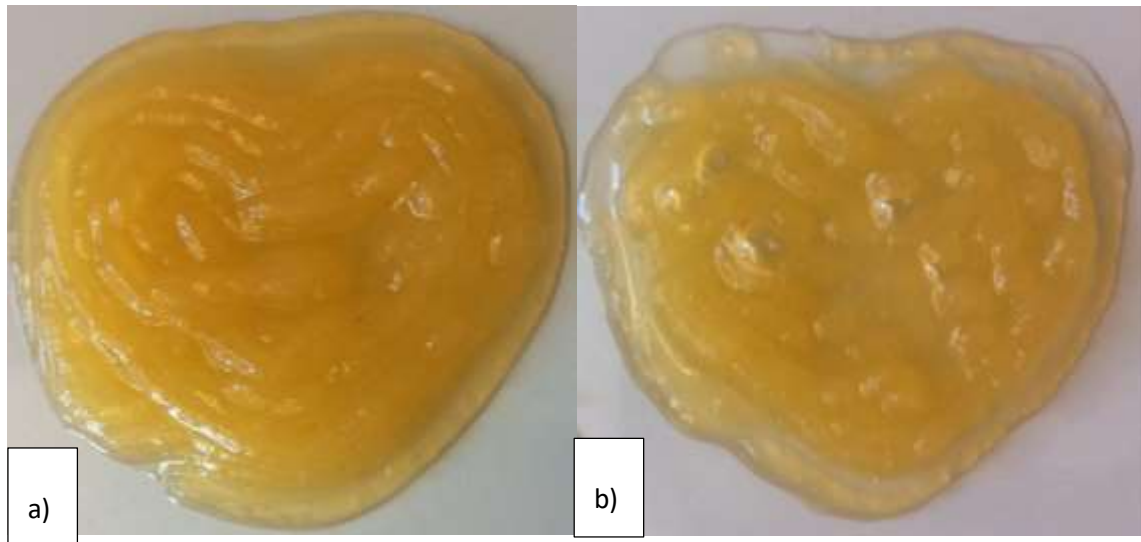


Figura 4-1 Figuras de corazón impresas en 3D, temperatura de las muestras 30°C. a) muestra de mermelada 30% y agar 1%, b) muestra de mermelada 50% y agar 1%.

La resolución de la figura impresa con la muestra M30A1, mantiene al inicio una buena forma, sin embargo, en la adición de capas empiezan a formarse grumos lo cual dificulta que estas ligen entre sí, además se evidencia una separación entre el gel y un excedente de agua; por este motivo se continúa realizando pruebas mezclando las mejores combinaciones de agar con 6, 10 y 12% de gelatina.

Según Lille, et al., (2017), citado por Dankar, et al. (2018), debe considerarse una posible falta de correlación entre las mediciones reológicas y las presiones utilizadas durante la impresión 3D. Esto podría deberse a que las muestras de alimentos se sometieron a diferentes magnitudes de cizallamiento y deformación durante la extrusión a través de la punta de la jeringa a diferencia del reómetro.

En la Tabla 4-4 se pueden observar los resultados obtenidos para las distintas combinaciones a una temperatura de la muestra antes de colocar en extrusor de 24°C y diferentes parámetros de impresión establecidos, una velocidad del 100%.

Tabla 4-4 Resultados de impresión 3D realizadas en ensayos finales, a muestras de mermelada con Agar 1% y Gelatina 6, 10 y 12% a 24°C.

Muestra	Comportamiento del Flujo	Formación de Figuras 3D
M30A1G6	Fluye pero se cortan hilos	No define bien la forma, no ligan bien las capas, se aplastan, no solidifica completamente.
M40A1G6	Fluye bien, muy viscoso	No define bien la forma, no ligan bien las capas, se aplastan, no solidifica completamente.
M30A1G10	Flujo constante, hilo forma bien	Se define bien la forma, imprime bien, se ligan capas, no solidifica completamente.
M40A1G10	Flujo constante, hilo forma bien	Forma no es totalmente definida, se aplastan capas, imprime bien, se ligan capas, no solidifica completamente.
M30A1G12	Flujo constante, hilo forma bien	Se define bien la forma, imprime bien, se ligan capas, solidifica mejor que otras muestras.
M40A1G12	Flujo constante, hilo forma bien	Forma no es totalmente definida, se aplastan capas, imprime bien, se ligan capas, no solidifica completamente.

Además, se ilustra claramente los diferentes resultados obtenidos en la impresión 3D en la Figura 4-2 que se muestra a continuación, evidenciando que la mejor resolución de impresión se presentó con la muestra de Mermelada 30%, Agar 1% y Gelatina 12%, la cual permitió un flujo de impresión constante, buena formación de capas y solidificación rápida de los hilos.

Se realizó un seguimiento de las muestras después de 24 horas en refrigeración a $4\pm1^{\circ}\text{C}$ y se presentaban sólidas en la capa externa, sin embargo, al momento de retirarlas de la cama de impresión estas se aplastaron y perdieron su forma. Por este motivo se tomó como referencia las combinaciones de mermelada y aditivos utilizadas en estas muestras y se realizó una nueva formulación con el 2% de Agar, Gelatina 12% y las combinaciones de mermelada del 20 y 30%.

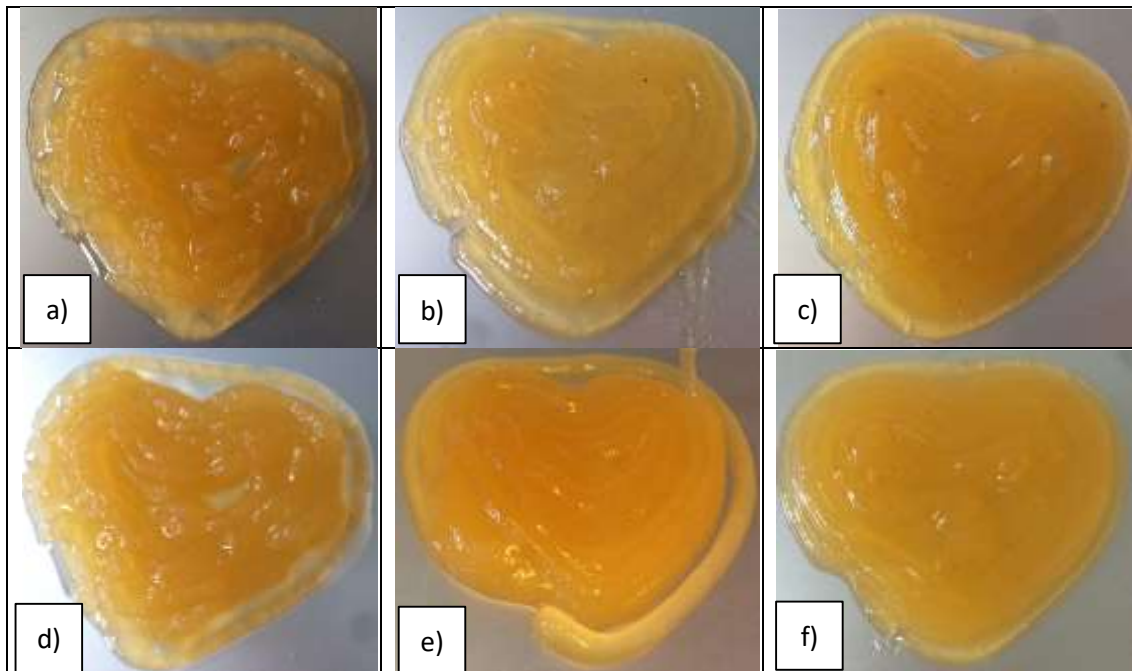


Figura 4-2 Figuras de corazón impresas en 3D, temperatura de las muestras 24°C. a)M30A1G6, b)M30A1G10, c)M30A1G12, d)M40A1G6 e)M40A1G10, f)M40A1G12.

Finalmente, como se observa en la Figura 4-3, hay diferenciación entre las dos formulaciones, debido a que un incremento de agar (2%) permite que las muestras empiecen a solidificar a altas temperaturas entre $40\pm 1^\circ\text{C}$, se observó la variación entre las distintas temperaturas de impresión de las muestras Y diferencias tanto en la calidad de impresión como en la resolución final de las figuras al colocar la solución en la jeringa extrusora a distintas temperaturas. Para corroborar esta hipótesis Hamilton et al. (2018), citado por Dankar, et al. (2018), sostiene que, en una evaluación de pastas elaboradas a base de levadura de cerveza, las altas temperaturas (65°C) disminuyeron el límite de fluencia y la consistencia de Vegemite y Marmite, por lo tanto, disminuyeron la presión ejercida durante la extrusión y el alisado de la impresión. Sin embargo, la integridad estructural de estas pastas comerciales (Vegemite y Marmite) impresas se mantuvo mejor a temperatura ambiente (25°C), debido a que presenta niveles más altos de tensión de fluencia.

En la experiencia realizada se puede destacar que la muestra óptima para impresión debido a las características de resolución, fluidez durante la impresión y estado de solidificación del gel después de la impresión es la combinación con 20% de mermelada, 2% de agar y 12% de gelatina, con una temperatura de la muestra antes de colocar en extrusor de entre los 40 y 41°C .

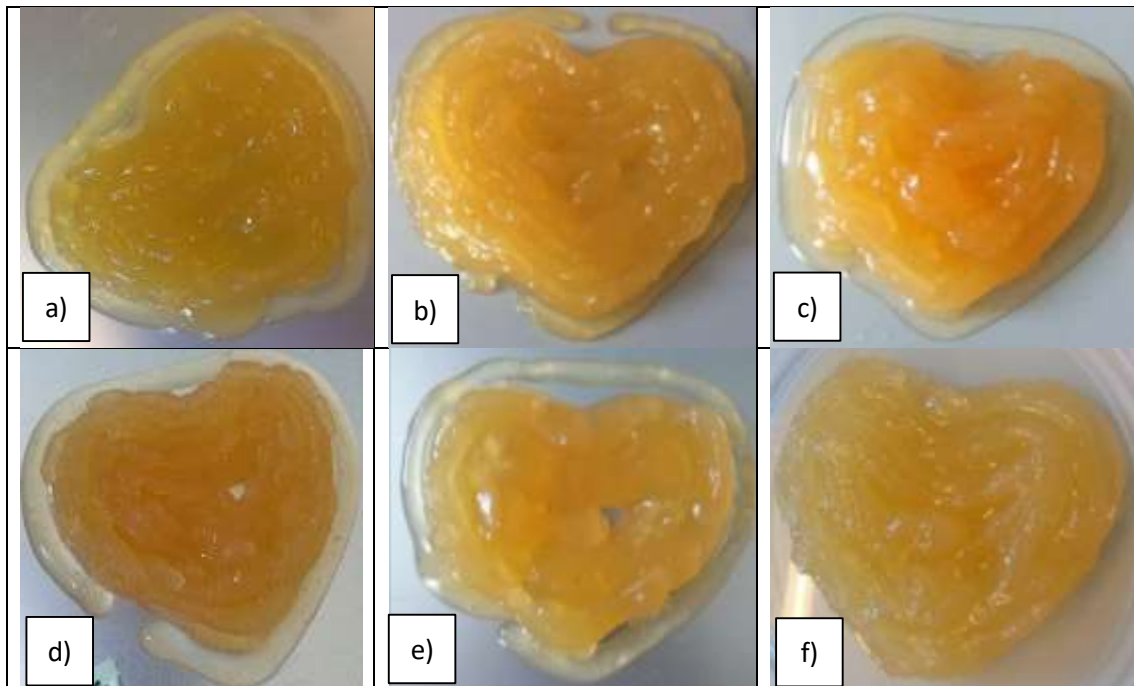


Figura 4-3 Figuras de corazón impresas en 3D, a) M30A1G12; 37°C, b) 40°C, c) 41°C, d) M20A1G12; 37°C, e) 40°C, f). 41°C

Una vez determinada la muestra más idónea para la impresión 3D, se realizan pruebas de repetibilidad, usando otro diseño de figura de impresión (Cojinete) y comparando con la resolución obtenida para la figura de Corazón a temperaturas de la muestra de 40,5°C y 41°C; demostrando así la variabilidad de la calidad de impresión de una muestra a otra, como se puede observar en la Figura 4-4.

Durante la impresión se pudo observar que no existe una repetibilidad apreciables entre la misma muestra y para la misma geometría, es así que el MCTIP, (2015), señala que no es posible asegurar una precisión dimensional muy fina en la fabricación de varias piezas iguales; ya que la estabilidad de las propiedades físicas y químicas del producto (pH, temperatura, viscosidad, elasticidad, entre otras), son un aspecto crítico para la homologación y estandarización, en sectores donde la calidad es un elemento crítico de evaluar. Estas desviaciones pueden presentarse por tensiones generadas entre capas por pequeñas contracciones del material al enfriarse en los procesos térmicos u otros.

Las figuras impresas presentan una consistencia dura similar a una gominola, sin embargo, el sabor es poco dulce, ligeramente ácido y un sabor muy leve a albaricoque.

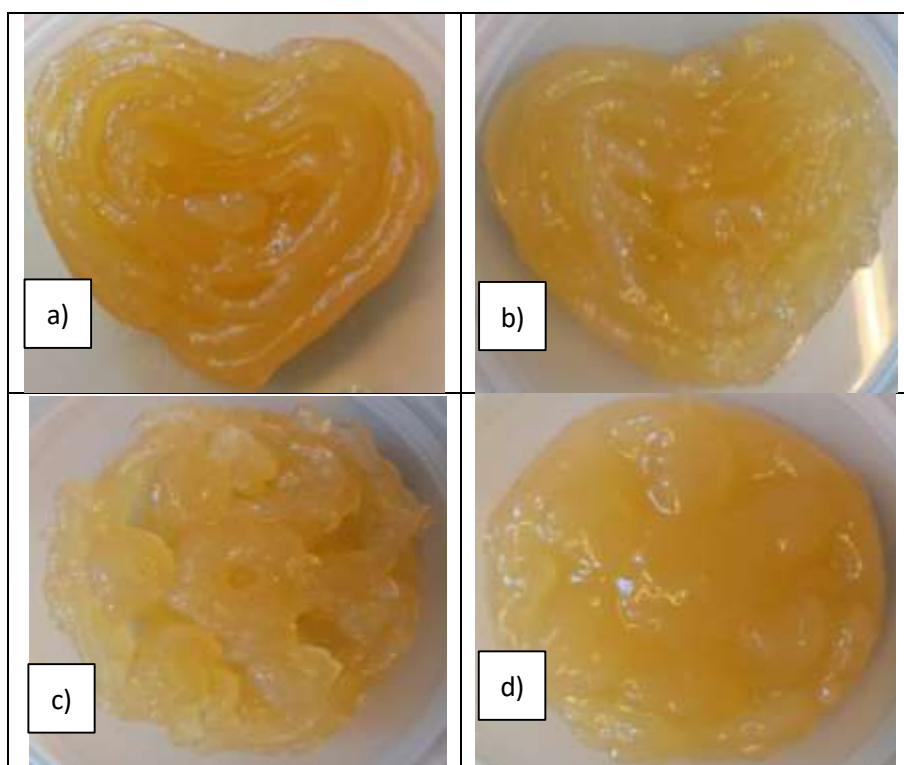


Figura 4-4 Figuras impresas en 3D muestra Mermelada 20%, Agar 2%, Gelatina 12%.

a) Corazón a 41°C, b) Corazón a 40,5°C, c) Cojinetes a 41°C, d) Cojinetes a 40,5°C

5. Propuestas de mejora de parte mecánica de la impresora BCN3D PASTE EXTRUDER.

Debido a que se ha obtenido una baja resolución en las figuras impresas, se ha planteado la necesidad de adaptar un dispositivo que permita la modificación del diámetro de impresión de forma fácil y rápida para el usuario, al momento de utilizar distintas mezclas, el cual podrá evaluarse en estudios futuros. Esto podría conseguirse con la implementación de un sistema que permita que se reduzca o amplíe el diámetro de flujo de salida del alimento, ya que este se encuentra relacionado directamente con la variedad del alimento que se imprime.

5.1. Modificación del diámetro de extrusor de impresora 3D

Es importante que el diámetro de salida del fluido sea adaptado ya que, según la variedad de alimento a imprimir, durante la deposición de las capas si el diámetro es muy grande podrían no solidificar y hacer que la siguiente capa aplaste a la anterior. Al contrario, si este es muy pequeño para el tipo de alimento se pueden presentar problemas como atascos en la salida de la boquilla debido a las texturas del fluido o la presencia de pequeños trozos de alimento sólido.

Como propuesta para adaptación de la impresora BCN Paste Extruder y junto con la colaboración de la profesora Amelia Nápoles de la escuela de EPSEEVG de la UPC, se sugieren varias opciones de modificación de salida del flujo del extrusor, los cuales se detallan a continuación.

- a) Cambio del diámetro de la jeringa de extrusión por medio de un corte de acuerdo al flujo final que necesitamos obtener, como se puede observar en la figura 5-1 tenemos la punta actual de la jeringa de 100ml con diámetro de salida ($d1i$) de 4mm.

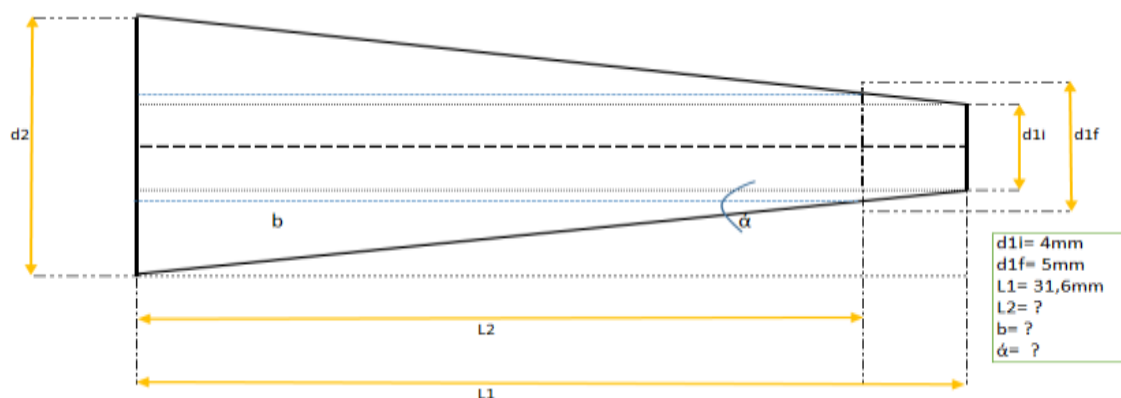


Figura 5-1 Punta de jeringa delimitada los diámetros y su proyección de corte.

Se plantea realizar un corte para obtener un diámetro final de 5mm, empleando la ecuación 5-1, 5-2 y 5-3 se realizan los cálculos para obtener la longitud de corte final como se demuestra en el ejemplo a continuación:

Ecuación 5-1 Fórmula para obtener la Longitud 2 (Final) Fuente: Palmer, et al., 2003

$$L2 = \frac{(d2 - d1f) / 2}{\operatorname{tg} \alpha}$$

Ecuación 5-2 Fórmula para el cálculo de la diferencia de diámetros de la conicidad

Fuente: Palmer, et al., 2003

$$b = \frac{(d2 - d1i)}{2}$$

$$b = \frac{(12,7 - 4)}{2}$$

$$b = 4,35 \text{ mm}$$

Ecuación 5-3 Fórmula para el cálculo de la tangente del ángulo Fuente: Palmer, et al., 2003

$$\tan \alpha = \frac{b}{L1}$$

$$\alpha = 7,8^\circ$$

$$L2 = \frac{(12,7 - 5) / 2}{\operatorname{tg} 7,8}$$

$$L2 = 27,5 \text{ mm}$$

$$Lc = L1 - L2$$

$$Lc = 31,6 \text{ mm} - 27,5 \text{ mm}$$

Longitud de Corte de punta de jeringa: 4,1 mm

De igual manera se puede implementar una jeringa de volumen inferior por ende menor diámetro de salida del fluido, en este caso se necesitará además un pistón de menor contorno.

- b) Dispositivo reductor de diámetro de salida del flujo de la jeringa extrusora, como se puede observar en la Figura 5-2 consiste en adicionar a la punta de la jeringa un dispositivo que permita regular manualmente el flujo de salida mediante el ajuste de 2 tornillos laterales que encajan con una boquilla de diferente diámetro al de la jeringa original.

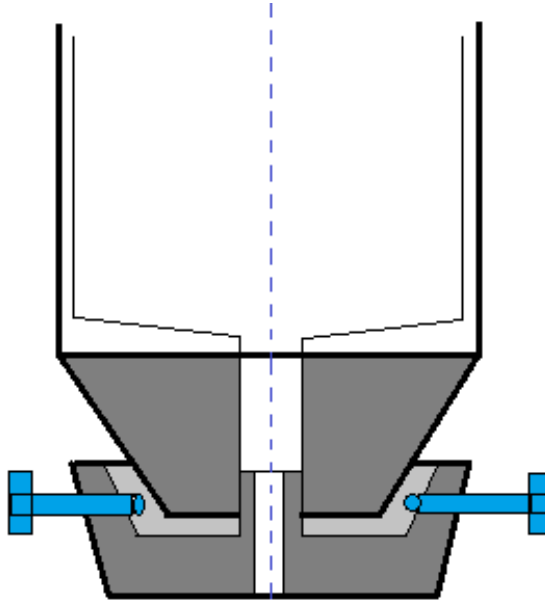


Figura 5-2 Boquillas de jeringa con dispositivo reductor de diámetro

- c) Sistema de 4 boquillas intercambiables, tipo carrusel como se muestra en la Figura 5-3, cada boquilla presenta un diámetro distinto de salida de flujo, para que el funcionamiento de este sistema sea automático se deberá programar el software de la impresora junto con la implementación de un motor adicional, que se encargue de accionar el sistema de intercambio de boquilla a la vez que este sincroniza la boquilla inmediatamente para adaptarse a la impresión de una determinada figura.

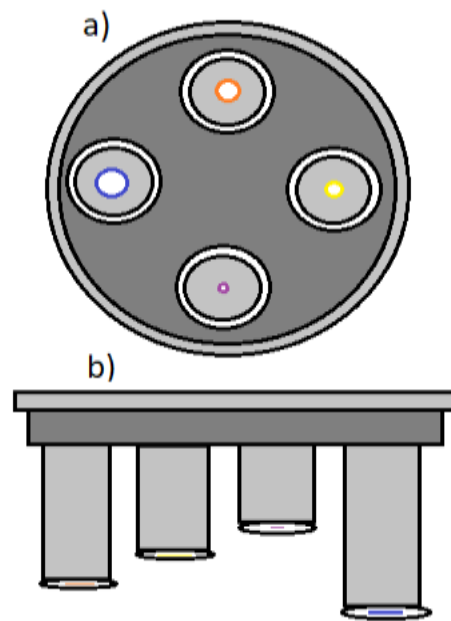


Figura 5-3 Sistema de 4 boquillas intercambiables tipo carrusel. a) Vista inferior, b) Vista de corte transversal.

Esta propuesta fue planteada al inicio del proyecto, sin embargo, por la complejidad de encontrar una muestra adecuada para imprimir en 3D y el tiempo empleado en desarrollar la parte experimental del presente proyecto, se incluyó esta propuesta para mejoras futuras. Considerando, además, que, para realizar cambios en el diámetro de la boquilla, también es necesario realizar ajustes en el software de la impresora, y que en algún caso también se requiere realizar ajustes en el mecanismo actual, lo cual incrementa la complejidad de implementar uno de estos cambios en un modelo de equipo obsoleto como es el de la impresora 3D actual.

Conclusiones

De acuerdo con las propiedades reológicas estudiadas la mejor combinación la obtendríamos con la formulación de mermelada, agar y gelatina; descartándose el uso de alginato, debido a la heterogeneidad de la mezcla, la cual no es favorable para impresión 3D. La concentración de mermelada en la mezcla tiene efectos negativos cuando se trabaja a concentraciones superiores al 30%, ya que tiene repercusiones notorias sobre las propiedades reológicas del aditivo utilizado. Los mejores resultados reológicos se han obtenido utilizando concentraciones de agar 1 y 2%, gelatina de 180 bloom al 10 y 12% de concentración, descartándose el alginato por formaciones de geles discontinuos. Se ha determinado que ligeras oscilaciones de la temperatura de la muestra durante el proceso de impresión 3D pueden afectar al resultado final de la impresión del alimento, por lo cual es muy importante mantener una temperatura controlada de la muestra en el extrusor y de la cama de impresión.

De todas las combinaciones posibles utilizadas en este proyecto la que mejores resultados reológicos ha presentado ha sido la de mermelada 20%, 2% agar y 12% de gelatina y atendiendo a los resultados obtenidos en la impresión 3D, se confirma como la mejor combinación para obtener un producto alimenticio en base de mermelada de fruta con esta mezcla, ya que permite una buena formación de capas durante la impresión y la obtención de una buena resolución final de la figura. Cabe recalcar que debe considerarse que la calidad y resolución de la figura se ven influenciadas también por el diseño elegido y el diámetro de salida de la boquilla.

Recomendaciones

Debido a las inconvenientes encontrados al momento de preparar las muestras y mantenerlas a temperaturas adecuadas de impresión (fusión del gel), ya que el agar y la gelatina tienen diferentes puntos de gelificación y al combinarlos, este se encuentra sobre los 35°C aproximadamente, es necesario que para posibles ensayos futuros probar alternativas de geles que permitan un rango más amplio de punto de gelificación, sin la necesidad de tener una precisión tan alta de la temperatura al momento de imprimir.

Esto puede regularse mediante la adición de otros aditivos gelificantes como la goma xantana, goma guar, goma tara; entre otros, que presenten características similares al agar, pero con un punto de gelificación menor. Además, como una propuesta de mejora de las características organolépticas se podría plantear la adición de saborizantes, colorantes, potenciadores de sabor que permitan que el producto sea más apetecible para determinados segmentos de la población.

Referencias bibliográficas

- BADUI, S. *Química de los alimentos*. Editorial Pearson Education (Primera edición), México D.F.: 2001, p. 303-321
- CARMONA, V. Diseño y Prototipado de Extrusor para Impresora 3D de alimentos. Trabajo de fin de *Máster en Diseño y Fabricación Integrada Asistidos por Computador (CAD-CAM-CIM)*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2016
- COHEN, D., JEFFREY, I., CUTLER, M., COULTER, D., VESCO, A. & LIPSON, H. Hydrocolloid Printing: A Novel Platform for Customized Food Production. *In Proceedings of Solid Freeform Fabrication Symposium, 2009*. USA. Austin, TX
- CORTÉS, C., CUBERO, N., GÓMEZ, L. & MONFERRER, A. *Modificando la textura de los alimentos*. Manual de uso de los Hidrocoloides. BDN food solutions (Primera edición), Madrid: 2016, p. 50-63
- CUBERO, N., MONFERRER, A. & VILLALTA, J. *Aditivos alimentarios*. Ediciones Mundi-Prensa (Primera edición), Madrid: 2002, p. 122-127; 148-152
- DAMORADAN, S., PARKIN, K. & FENNEMA, O. *Química de los alimentos*. Editorial Acribia S.A. Zaragoza: 2015, p. 263-286
- DANKAR, I., HADDARAH, A., OMAR, F., SEPULCRE, F. & PUJOLÀ, M. (2018). *Assessing the microstructural and rheological changes induced by food additives on potato puree*. *Food Chemistry* 240 (2018) 304–313. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.121>
- DANKAR, I., HADDARAH, A., OMAR, F., SEPULCRE, F., & PUJOLÀ, M. (2018). 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration. *Trends in Food Science & Technology* 75 (2018) 231–242. Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.03.018>
- GODOI, F, PRAKASH, S., & BHANDARI, B. (2016). *3d printing technologies applied for food design: Status and prospects*. *Journal of Food Engineering*, 179, 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.025>
- IBARZ, A. & BARBOSA, G. (2005). *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Ediciones Mundi - Prensa (Primera edición), Madrid: 2005, p. 288-293



LIPTON, J., ARNOLD, D., NIGL, F., LOPEZ, N., COHEN, D., NORÉN, N. (2010). *Mutli-material food printing with complex internal structure suitable for conventional post-processing. 21st annual international solid freeform fabrication symposium - an additive manufacturing conference* (pp. 809–815)

LIPTON, J. I., CUTLER, M., NIGL, F., COHEN, D., & LIPSON, H. (2015). *Additive manufacturing for the food industry-A review. Trends in Food Science & Technology*, 43(1), 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.02.004>

LUPO, B. *Estudio de gelificación de alginatos para encapsulación: caracterización, preparación y aplicaciones en alimentos funcionales*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Barcelona: Universidad de Barcelona, 2010

MCTIP, MINISTERIO DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN PRODUCTIVA. *Estudio de vigilancia tecnológica e inteligencia competitiva en tecnologías de impresión 3D para alimentos*. Libro digital. 1a edición. Argentina. (2015). URL: www.mincyt.gob.ar/_post/descargar.php?idAdjuntoArchivo=43896, Consultado: 10 de Junio de 2018

PALMER, C., BIBB, S., JARVIS, J. & MRACHEK, L. *Matemáticas Prácticas. Aritmética, Geometría y Regla de cálculo*. Editorial Reverté S.A. (Segunda edición). Madrid, 2003, p. 317-326

PRINT2TASTE. *El sistema de impresión de alimentos 3D*. Procusini. Frisinga (Alemania), 2018. URL: www.procusini.com, Consultado: 10 de Junio de 2018

RIBA, C. *Efecte dels additius i la temperatura en la reologia del puré de patata. Trabajo de Fin de Grado de Ingeniería Alimentaria*. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña, 2018

SUN, A., & GUNASEKARAN, S. (2009). *Yield Stress in Foods: Measurements and Applications. International Journal of Food Properties*, 12(1), 70–101. <https://doi.org/10.1080/10942910802308502>

SUN, J., PENG, Z., ZHOU, W., FUH, J. Y. H., HONG, G. S., & CHIU, A. (2015). *A Review on 3D Printing for Customized Food Fabrication. In Procedia Manufacturing. Food Bioprocess Technologies*. 8, 1605-1615. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.09.057>

Bibliografía complementaria

DAZA, J. "ELABORACIÓN Y EVALUACIÓN REOLÓGICA DE MERMELADA DE PIÑA (*Ananás comosus*)". Lima: Universidad Nacional Agraria de la Selva, 2011. URL: <http://repositorio.unas.edu.pe/handle/UNAS/309>, Consultado: 21 de marzo de 2018

GUY, R. *Extrusión de los Alimentos: Tecnología y aplicaciones*. Editorial Acribia. (Segunda Edición), Zaragoza: 2002

PUNTES, E., RUBIO, L. & CABEZA, M. (2012). *Comportamiento de flujo y caracterización fisicoquímica de pulpas de durazno*. *Scientia Agropecuaria* 2(2012) 107-116. www.sci-agropecu.unitru.edu.pe.

